



**HAL**  
open science

# Les isotopes du fer comme traceurs du cycle du fer dans le secteur Atlantique de l’océan Austral

Cyril Abadie

► **To cite this version:**

Cyril Abadie. Les isotopes du fer comme traceurs du cycle du fer dans le secteur Atlantique de l’océan Austral. Océan, Atmosphère. Université Toulouse III Paul Sabatier, 2014. Français. NNT : . tel-01221871

**HAL Id: tel-01221871**

**<https://theses.hal.science/tel-01221871>**

Submitted on 28 Oct 2015

**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.



Université  
de Toulouse

# THÈSE

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

Délivré par :  
Université Toulouse III Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Discipline ou spécialité :  
Géochimie Marine

---

Présentée et soutenue par :  
Cyril Abadie

le : mardi 25 novembre 2014

**Titre :**

Les isotopes du fer comme traceurs du cycle du fer dans le secteur Atlantique  
de l'océan Austral

---

**Ecole doctorale :**  
Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace (SDU2E)

**Unité de recherche :**  
LEGOS - UMR5566 et GET-UMR5563

**Directeur(s) de Thèse :**  
François Lacan (CR1 CNRS, LEGOS, Toulouse)  
Franck Poitrasson (DR2 CNRS, GET, Toulouse)

**Rapporteurs :**  
Géraldine Sarthou (DR2 CNRS, LEMAR, Plouzané)  
Olivier Rouxel (Cadre de recherche IFREMER, Plouzané)  
Franck Dehairs (Professeur à l'Université libre de Bruxelles)

**Membre(s) du jury :**  
Thomas Trull (Professeur à l'Université de Tasmanie, Australie)  
Bruno Lartiges (Professeur à l'Université Paul Sabatier - Président du Jury)



# Remerciements

Je tiens à remercier très chaleureusement François pour ces 3 superbes années que j'ai passées à travailler à tes côtés. Tu fus énormément disponible pour toujours m'aider à comprendre et à aller de plus en plus loin dans le cadre de cette thèse. Ta persévérance et ta patience m'ont permis d'aller toujours chercher les petites bêtes où elles étaient. Merci pour ton aide et ta générosité, merci pour nos discussions et pour ton écoute irréprochable ! Et évidemment, merci à toi sans qui tout ce travail n'aurait pas existé.

Merci à Franck pour toutes ces discussions que nous avons eues, pour ta présence et ta façon de me faire voir les choses autrement ! Et oui, il n'y a pas que le fer dans la vie ! Merci pour ton sens du partage, et pour ta bibliothèque bien garnie qui m'a à plusieurs reprises permis d'avoir des réponses à des questions que je ne m'étais pas encore posées !

Un grand grand merci à toute l'équipe GEOMAR (désormais TIM), pour tous ces moments où vous m'avez sorti de mon bureau pour que je me sociabilise un peu plus ! Merci pour votre sens de l'écoute et du partage, à votre humour et à toutes vos qualités qui font de vous une superbe équipe de recherche, où l'on se sent vraiment, vraiment bien !

Merci tout particulièrement à Kathy pour tout ce que tu m'as apporté tant sur le plan humain que sur le plan de la recherche (tes acides étaient vraiment top !). Merci pour tous ces moments passés en salle blanche avec toi et Marie, et pour la façon dont vous m'avez guidé et aidé sur les manip et pour votre bonne humeur ultra-communicative. Merci à Peter, Marc, Ester et Catherine pour la joyeuse troupe que vous avez formé ! Votre humour me manquera ! Vous m'avez tous apporté de grands services lorsque je coïnçais sur un problème. Mon seul regret sera de ne pas être venu vous voir plus souvent ! Merci à Christine et Severin pour ces moments où vous m'avez permis de bien rire dans le bureau ! Merci à Maxime pour les petites pauses que nous nous octroyions pour parler... de boulot mais pas que ! Merci pour ton humour et bon courage pour la suite !

Merci à Yves Morel pour m'avoir accueilli au labo, ainsi qu'à Martine, Nadine et Brigitte qui m'ont très très souvent redonné le sourire grâce à leur joie de vivre inébranlable !

Un grand merci à tout le service ICP-MS pour votre aide à toute heure 7jours/7 devant les machines ! Vous êtes des boss ! Merci à Jérôme et à Frédéric pour toutes ces journées passées à bidouiller avec et pour nous !

Merci aux membres du jury d'avoir passé du temps à éplucher tous les défauts de ma thèse pour que je l'améliore, et pour toutes vos remarques constructives dans vos rapports ainsi que lors de la soutenance.

Merci à mes parents pour m'avoir suivi et poussé depuis le début de ma scolarité jusqu'à cette fameuse soutenance de thèse! Chapeau maman et papa !

Merci à toi Callio pour m'avoir poussé dans mes moments de doute, pour m'avoir supporté quand ça n'allait pas, et pour toutes les choses que nous avons partagées et qui m'ont permises de sortir la tête du guidon et de sentir un bon bol d'air frais ! Et enfin, merci à toi Gabriel d'avoir toujours eu la banane quand je rentrais du labo, et pour tout ce que tu m'apportes en tant que nouveau père. C'est un réel bonheur de vivre avec vous deux.



*Les isotopes du fer comme traceurs*  
*du cycle du fer dans le secteur*  
*Atlantique de l'océan Austral*



## Résumé

Le fer est un micronutriment essentiel pour la croissance du phytoplancton dans l'océan. Le cycle du fer est donc intimement lié au cycle du carbone et au climat. Dans certaines parties de l'océan, que l'on appelle les zones HNLC («High Nutrient Low Chlorophyll»), le fer est l'élément principal qui limite la production primaire en raison de ses très faibles concentrations en surface. Cependant, en dépit de son importance fondamentale, son cycle biogéochimique est encore très mal connu.

Les premières études sur les isotopes du fer ont permis de mettre en évidence de nouvelles sources potentielles de fer, à travers des mécanismes de libération de fer jusqu'alors ignorés. Il était suspecté que les sédiments des marges continentales pouvaient être une source de fer au moins aussi importante que celle des aérosols, qui ont longtemps été considérés comme la source principale de fer à l'océan. Les études sur les isotopes du fer ont permis de subdiviser cette source sédimentaire en 2 catégories, l'une impliquant une libération réductrice du fer depuis les sédiments, l'autre n'impliquant pas de processus redox. En moins d'une dizaine d'années, les isotopes du fer sont donc devenus un outil permettant de discriminer diverses sources de fer à l'océan.

C'est dans cette dynamique que s'est inscrit mon doctorat. J'ai analysé les compositions isotopiques du fer sur la fraction dissoute ( $<0,4\mu\text{m}$ ) et sur la fraction particulaire ( $>0,4\mu\text{m}$ ) d'échantillons d'eau de mer prélevés dans le cadre de la mission Bonus-GoodHope en 2008 entre l'Afrique du Sud et l'Antarctique. Lors de cette mission, une zone HNLC a été traversée. Les concentrations en fer dissous peuvent y descendre jusqu'à  $0,02\text{nmol/L}$ . J'ai participé à l'amélioration des protocoles existants, permettant de réduire les contaminations lors du traitement chimique des échantillons, et aussi de gagner en productivité.

Les compositions isotopiques obtenues nous ont permis de caractériser chaque source de fer dans cette zone de l'océan Austral, mais également de mettre en évidence des processus que nous n'aurions pas pu repérer en utilisant seulement les données de concentrations de fer. Nous avons ainsi repéré principalement de la libération non réductrice de fer dissous depuis les sédiments de la marge sud-africaine, une légère contribution hydrothermale au-dessus de la ride médio-océanique, ainsi que des apports atmosphériques qui semblent différent entre le domaine de la Gyre de Weddell et le reste de la section. Des facteurs de fractionnement isotopique associés à divers processus clés du cycle du fer ont été estimés. Lors de l'assimilation biologique, le phytoplancton semble préférer assimiler le fer lourd dans les domaines de l'ACC (Antarctic Circumpolar Current) et de la Gyre de Weddell, mais le fer léger dans le domaine subtropical. La reminéralisation de la matière organique, à la fois dans la colonne d'eau mais également depuis les sédiments des marges continentales, favoriserait un enrichissement en isotopes légers dans la fraction dissoute, de même que les processus d'adsorption ou de précipitation. Nos résultats suggèrent que la désorption et/ou la dissolution depuis les particules qui chutent serait la source principale de fer dissous dans les masses d'eau profondes, contrairement à l'hypothèse communément admise selon laquelle il s'agirait de la reminéralisation *in situ* de la matière organique.





## Abstract

Iron is an essential micronutrient for phytoplankton growth in the ocean. Its cycle is therefore intimately linked to the carbon cycle and climate. In some parts of the ocean, the so called HNLC (High Nutrient Low Chlorophyll) areas, iron is the main element limiting primary production due to its low surface concentrations. However, despite its fundamental importance, its biogeochemical cycle is still poorly understood.

The first studies on iron isotopes permitted to reveal new potential iron sources and processes releasing iron that were so far ignored. Continental margin sediments were suspected to be an iron source as important as aerosols, which were long thought to be the main source of iron to the ocean. Studies on iron isotopes permitted to divide the sediment source into two categories, one involving reductive release of iron from the sediments, the other being without redox processes. In less than a decade, iron isotopes have thus become a powerful tool to discriminate iron sources to the ocean.

My PhD started in this context. I analysed the iron isotopic compositions both in the dissolved ( $<0.4\mu\text{m}$ ) and the particulate phases ( $>0.4\mu\text{m}$ ) of seawater samples taken during the Bonus-GoodHope cruise in 2008, between South Africa and Antarctica. During that cruise, a HNLC area was crossed, in which iron concentrations were as low as  $0,02\text{nmol/L}$ . I participated to the improvements of the existing protocols, allowing both to reduce the contamination during the samples chemical treatments, but also to increase productivity.

Measured iron isotopic compositions allowed us to identify each iron source in this area of the Southern Ocean, but also to highlight processes that would go unnoticed using iron concentrations only. We notably evidenced non-reductive release of dissolved iron from the South-African margin sediments, a weak hydrothermal signal above the mid-oceanic ridge, and distinct atmospheric inputs in the Weddell Gyre and the rest of the section. Isotopic fractionation factors associated to various key processes of the iron cycle have also been estimated. During biological uptake, phytoplankton seems to favour heavy iron in the ACC (Antarctic Circumpolar Current) and Weddell Gyre domains, but light iron in the subtropical domain. Remineralization of organic matter, both in the water column and in the continental margin sediments, would produce light iron enrichment in the dissolved phase as also observed for adsorption (or precipitation) processes. Our data suggest that desorption and/or dissolution from sinking particles would be the main dissolved iron source in deep water masses. This goes against the commonly accepted paradigm according to which *in situ* remineralization of organic matter is the main iron source in deep water masses.



# Table des matières

<b>CHAPITRE I : INTRODUCTION</b> .....	<b>15</b>
<b>1. L'importance du fer sur terre et dans l'océan</b> .....	<b>17</b>
1.1. Le fer sur terre .....	17
1.2. Le fer dans l'océan .....	17
1.2.1. Rôle dans la pompe biologique du carbone .....	17
1.2.2. Limitation de la photosynthèse dans les zones HNLC .....	18
<b>2. Sources et cycle du Fer dans l'océan</b> .....	<b>20</b>
2.1. Sources de fer .....	20
2.1.1. Apports atmosphériques .....	20
2.1.2. Apports des rivières .....	21
2.1.3. Apports de l'hydrothermalisme .....	22
2.1.4. Apports des sédiments .....	23
2.1.5. Autres sources .....	24
2.2. Facteurs de contrôles du cycle du fer dans l'océan .....	25
2.2.1. Spéciation du fer .....	25
2.2.1.1. Spéciation physique .....	25
2.2.1.2. Spéciation chimique .....	26
2.2.2. Contrôles biotiques et abiotiques .....	28
<b>3. Isotopie du fer</b> .....	<b>30</b>
3.1. Rappels de géochimie isotopique .....	30
3.1.1. Fractionnement isotopique : Généralités .....	31
3.1.2. Fractionnement isotopique à l'équilibre .....	32
3.1.3. Fractionnement cinétique .....	33
3.1.4. Système fermé à l'équilibre et distillation de Rayleigh .....	33
3.2. Les isotopes du fer sur terre .....	37
3.3. Les isotopes du fer dans l'océan .....	38
3.3.1. Sources de fer à l'océan : leur signature isotopique .....	38
3.3.1.1. Aérosols .....	38
3.3.1.2. Rivières .....	39
3.3.1.3. Hydrothermalisme .....	41

3.3.1.4. Sédiments .....	41
3.3.2. Compositions isotopiques du fer dans l'océan .....	43
3.3.3. Processus fractionnant les isotopes du fer dans la colonne d'eau .....	44
3.3.4. Synthèse sur les compositions isotopiques du fer dans l'océan .....	47
<b>4. Plan et objectifs de la thèse .....</b>	<b>49</b>
<b><u>CHAPITRE II : PROTOCOLES ANALYTIQUES .....</u></b>	<b><u>50</u></b>
<b>1. Exigences de propreté pour l'analyse du fer .....</b>	<b>52</b>
<b>2. Échantillonnage et filtration de l'eau de mer .....</b>	<b>53</b>
<b>3. Préparation des échantillons .....</b>	<b>55</b>
3.1. Fraction particulaire .....	55
3.2. Fraction dissoute .....	56
3.2.1. Préconcentration de la fraction dissoute sur colonne NTA .....	56
3.2.2. Circuit d'éluion. ....	58
<b>4. Purification des échantillons .....</b>	<b>59</b>
4.1. Protocoles existants.....	59
4.2. Développement d'un protocole adapté aux échantillons d'eau de mer .....	61
4.2.1. Ajustement du volume de résine. ....	61
4.2.2. Tests de rendement sur résine AG MP-1. ....	63
<b>5. Mesures aux ICPMS : Element XR (HR-ICPMS) et Neptune (MC-ICPMS) .....</b>	<b>66</b>
5.1. Principe et fonctionnement des ICP-MS.....	66
5.2. Mesure des concentrations multiélémentaires à l'HR-ICP-MS .....	67
5.2.1. Limites de détection et de quantification .....	67
5.2.2. Standards internes et externes .....	68
5.2.3. Précision de la mesure .....	69
5.3. Mesures des compositions isotopiques du fer au Neptune (HR MC ICP-MS).....	71
5.3.1. Principe et fonctionnement du Neptune.....	71
5.3.2. Correction du biais de masse .....	74
5.3.3. Validation des données .....	79
<b><u>CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION .....</u></b>	<b><u>82</u></b>
<b>1. Présentation générale de la zone d'étude. ....</b>	<b>83</b>
1.1. Contexte hydrodynamique .....	83
1.2. Caractéristiques biogéochimiques sur la section .....	87
1.3. Comportement du fer dans l'océan austral .....	88

<b>2. Résultats sur le fer dissous</b> .....	89
<b>3. Résultats sur le fer particulaire</b> .....	92
3.1. Observation de filtres au MEB .....	92
3.2. Concentration et compositions isotopiques du fer particulaire .....	94
<b>4. Sources et cycle du fer dans l’océan Austral, secteur Atlantique</b> .....	96
4.1. Sources de fer dans l’océan Austral, secteur Atlantique.....	96
4.1.1. Origine du fer particulaire .....	99
4.1.2. Source sédimentaire de fer dans le domaine subtropical (S1 et S2).....	103
4.1.3. Sources de fer profond dans les stations S3, S4 et S5 .....	104
4.1.4. Estimation de la composition isotopique du PFe lithogénique en surface ...	108
4.2. Cycle interne du fer dans l’océan austral .....	112
4.2.1. Fractionnement isotopique pendant l’assimilation biologique .....	112
4.2.2. Iron isotopes evidence different internal iron sources in the intermediate and deep Ocean. (Abadie et al., soumis).....	115
4.2.3. Evolution du $\delta^{56}\text{Fe}$ dans les eaux profondes.....	135
4.2.4. Evolution du $\delta^{56}\text{Fe}$ dans les eaux intermédiaires.....	141
4.3. La signature isotopique du DFe peut-elle être conservée sur de longues distances ? .....	147
4.4. Estimation de la contribution de chaque source de fer dans l’océan Austral .....	149
<b><u>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</u></b> .....	<b>157</b>
<b>Sources externes de fer à l’océan Austral</b> .....	160
<b>Cycle interne du fer (colonne d'eau)</b> .....	161
<b>Perspectives</b> .....	164
<b><u>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u></b> .....	<b>167</b>
<b><u>ANNEXES</u></b> .....	<b>183</b>
ANNEXE 1 : Photographies et spectres des filtres observés au Microscope Electronique à Balayage (MEB) .....	185
ANNEXE 2 : Éluions fractionnées sur colonne AG MP-1 .....	190
ANNEXE 3 : Concentrations en Aluminium particulaire et en Titane particulaire .....	191
ANNEXE 4 : Calculs des fractions lithogénique de fer particulaire par l’aluminium et le titane particulaire .....	192



# **CHAPITRE I : INTRODUCTION**

<b>1. L'importance du fer sur terre et dans l'océan.....</b>	<b>17</b>
1.1. Le fer sur terre.....	17
1.2. Le fer dans l'océan.....	17
1.2.1. Rôle dans la pompe biologique du carbone .....	17
1.2.2. Limitation de la photosynthèse dans les zones HNLC.....	18
<b>2. Sources et cycle du Fer dans l'océan .....</b>	<b>20</b>
2.1. Sources de fer.....	20
2.1.1. Apports atmosphériques .....	20
2.1.2. Apports des rivières .....	21
2.1.3. Apports de l'hydrothermalisme .....	22
2.1.4. Apports des sédiments .....	23
2.1.5. Autres sources.....	24
2.2. Facteurs de contrôles du cycle du fer dans l'océan.....	25
2.2.1. Spéciation du fer .....	25
2.2.1.1. Spéciation physique .....	25
2.2.1.2. Spéciation chimique.....	26
2.2.2. Contrôles biotiques et abiotiques .....	28
<b>3. Isotopie du fer .....</b>	<b>30</b>
3.1. Rappels de géochimie isotopique.....	30
3.1.1. Fractionnement isotopique : Généralités .....	31
3.1.2. Fractionnement isotopique à l'équilibre .....	32
3.1.3. Fractionnement cinétique .....	33
3.1.4. Système fermé à l'équilibre et distillation de Rayleigh .....	33
3.2. Les isotopes du fer sur terre .....	37
3.3. Les isotopes du fer dans l'océan .....	38
3.3.1. Sources de fer à l'océan : leur signature isotopique .....	38
3.3.1.1. Aérosols .....	38
3.3.1.2. Rivières .....	39
3.3.1.3. Hydrothermalisme.....	41
3.3.1.4. Sédiments .....	41



3.3.2.	<i>Compositions isotopiques du fer dans l'océan</i> .....	43
3.3.3.	<i>Processus fractionnant les isotopes du fer dans la colonne d'eau</i> .....	44
3.3.4.	<i>Synthèse sur les compositions isotopiques du fer dans l'océan</i> .....	47
<b>4.</b>	<b>Plan et objectifs de la thèse</b> .....	<b>49</b>

## CHAPITRE I : INTRODUCTION

### **1. L'importance du fer sur terre et dans l'océan**

#### 1.1. Le fer sur terre

Le fer est le 4<sup>ème</sup> élément le plus abondant de la croûte terrestre (en masse), derrière l'oxygène, le silicium et l'aluminium (ex. Taylor, 1964). Son rôle au sein du système terrestre a toujours été déterminant. Lors de la formation des océans et de l'apparition de la vie sur terre, la photosynthèse exercée par les bactéries marines (cyanophycées) a augmenté considérablement la quantité d'O<sub>2</sub> dissous au sein de l'océan qui, auparavant réducteur, est devenu oxydant. Le fer présent dans l'océan a joué un rôle de tampon de l'augmentation d'O<sub>2</sub> dissous, en consommant l'O<sub>2</sub> pour être oxydé sous forme de goethite, ferrihydrite, magnétite et d'hématite principalement. Ces oxydes ont alors précipité pour donner lieu à des lits de fers rubanés que l'on appelle les BIF (pour «Banded Iron Formation») déposés sur le plancher océanique entre 2,7 et 1,9 milliards d'années (Konhauser et al., 2002). Toutes les espèces de fer ayant été consommées par l'oxydation, l'océan a alors commencé à dégazer son O<sub>2</sub> dans l'atmosphère, favorisant ainsi l'apparition de la vie sur la terre ferme.

Le fer est très répandu dans les systèmes biologiques, il est notamment impliqué dans de nombreux systèmes nécessaires à la vie terrestre. Par exemple, il joue un rôle important dans la constitution de l'hémoglobine (contenue dans les globules rouges du sang), de la myoglobine (dans les muscles), ainsi que dans de nombreux enzymes fondamentaux pour le fonctionnement des organismes.

#### 1.2. Le fer dans l'océan

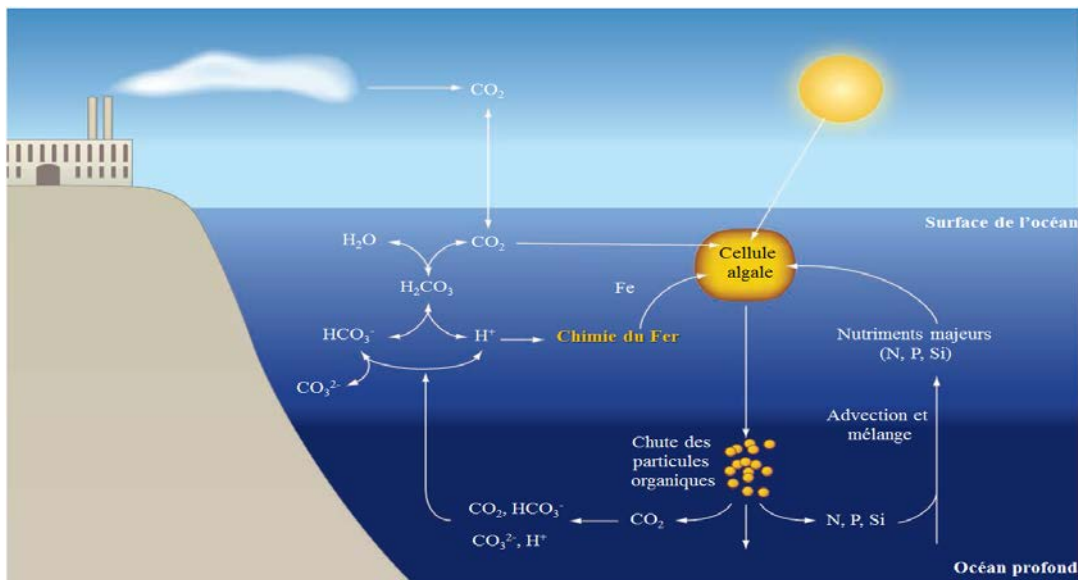
##### *1.2.1. Rôle dans la pompe biologique du carbone*

Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) présent dans l'atmosphère est un gaz à effet de serre important du système climatique terrestre. Dans le contexte actuel, les émissions anthropogéniques de CO<sub>2</sub> ont considérablement augmenté la concentration de CO<sub>2</sub> au sein de l'atmosphère. Cette augmentation de la pression de CO<sub>2</sub> atmosphérique (environ 400ppm en 2014), est corrélée avec l'augmentation globale des températures terrestre. Dans ce contexte de réchauffement climatique, les puits de CO<sub>2</sub> atmosphérique sont largement étudiés. A ce titre, l'océan mondial constitue un système de piégeage du CO<sub>2</sub> atmosphérique à travers les échanges de gaz entre l'atmosphère et la surface de l'océan. La « pompe biologique » de carbone est effectuée par le phytoplancton de surface qui utilise le CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau afin de fabriquer sa propre matière organique *via* la photosynthèse (**Figure 1**). De nombreuses études se concentrent d'ailleurs sur l'export du carbone depuis l'océan de surface vers les sédiments de fond où il peut être stocké durablement (des millions d'années).

Lors de la photosynthèse, le fer, qui est un micronutriment essentiel au développement du phytoplancton (Morel et Price, 2003), intervient en tant que donneur d'électrons sous sa forme réduite Fe<sup>2+</sup>, et constitue un cofacteur d'enzyme lors de l'oxydation de l'ammonium, de

la fixation de l'azote gazeux ( $N_2$ ), ainsi que lors de la nitrification/dénitrification des nitrates ( $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ). Il est donc également un élément essentiel pour la photosynthèse. Le fer est désormais intégré dans différents modèles biogéochimiques et climatiques comme élément essentiel intervenant dans la production primaire (Aumont et Bopp, 2006; Moore et Braucher, 2008).

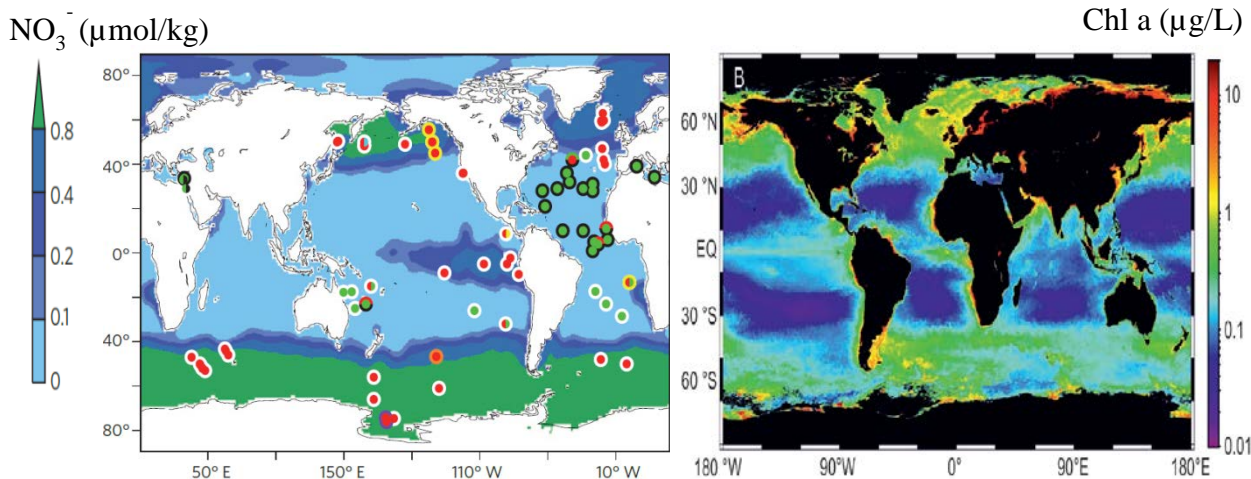
Un autre processus résultant des échanges gazeux entre l'océan de surface et l'atmosphère peut permettre le piégeage du  $CO_2$ . En effet, lorsque le  $CO_2$  se retrouve sous forme dissoute, il peut être exporté en profondeur dans l'océan via la circulation des masses d'eau. C'est le cas par exemple pour la Labrador Sea Water (LSW), qui en raison de ses caractéristiques physiques (température, salinité) devient plus dense et plonge jusqu'à 2000m de profondeur dans l'océan Atlantique Nord (Dickson et Brown, 1994), et permet alors au  $CO_2$  dissous présent à l'origine dans les eaux de surface de se retrouver piégé par la circulation océanique (thermohaline). Le temps de résidence du  $CO_2$  dans l'océan profond est estimé à environ 1000 ans. On appelle ce processus la « pompe physique » du  $CO_2$ .



**Figure 1.** Cycle et pompe biologique de carbone (voir texte). Adapté de (Sunda, 2010).

### 1.2.2. Limitation de la photosynthèse dans les zones HNLC

Les zones HNLC (pour High Nutrient Low Chlorophyll) représentent environ plus du tiers de l'océan global (**Figure 2**). Ces zones se situent au niveau de l'océan Antarctique (que l'on appellera océan Austral par la suite), de l'océan équatorial Pacifique Est, et de l'océan Pacifique arctique. Elles montrent de fortes concentrations en nutriments majeurs en surface, tels les nitrates, phosphates et silicates. Or le phytoplancton consomme ces nutriments pour favoriser le développement de son métabolisme et donc effectuer la photosynthèse. Ces fortes concentrations en surface révèlent que le phytoplancton ne consomme pas tous les nutriments dont il dispose (Pitchford et Brindley, 1999).



**Figure 2.** Concentration de surface des nitrates en  $\mu\text{mol/kg}$  (à gauche) et de chlorophylle en  $\mu\text{g/L}$  (à droite). Les concentrations de nitrates sont pondérées par le rapport N/P de la matière organique (donc divisé par 16). (À gauche) Les cercles représentent les éléments limitants la production primaire dans les différentes régions de l’océan (couleur centrale : limitant primaire, couleur de contour : limitant secondaire). Fe en rouge, N en vert, P en noir, Si en orange, Co en jaune, Zn en cyan et la vitamine B12 en violet. Les zones HNLC sont indiquées par les ellipses jaunes. Figures adaptées de Moore et al. (2013) à gauche et de Gledhill et Buck (2012) à droite.

La limitation de la photosynthèse au sein des zones HNLC serait principalement due à un manque de fer dans ces régions de l’océan, selon l’hypothèse de Martin (1990) qui avait relié la chute des concentrations en  $\text{CO}_2$  atmosphérique pendant la période du dernier maximum glaciaire avec une augmentation des dépôts atmosphériques à l’océan de poussières riches en fer. Cependant, le fer ne serait responsable que de la moitié des chutes de  $\text{CO}_2$  observées durant cette période (Kohfeld et al., 2005). De nombreuses expériences ont tenté de démontrer l’hypothèse de Martin (1990) par des expériences de fertilisations artificielles (Philip W. Boyd et al., 2004; Boyd et al., 2000; Coale et al., 1996; de Baar et al., 2005; Mills et al., 2004; Smetacek et al., 2012; Tsuda et al., 2003; Watson et al., 2000), ou naturelles (Blain et al., 2007; Pollard et al., 2009) de l’océan par du fer au sein de zones HNLC. Ces expériences ont pour la plupart montré une croissance conséquente du phytoplancton après l’ajout de fer (bloom), et diminution de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  au-dessus de la colonne d’eau, validant ainsi l’hypothèse de la limitation de production primaire par le fer. Cependant, l’augmentation de l’export de carbone en dessous des couches de surface n’a pu être établie que pour environ la moitié de ces expériences (ex : Blain et al., 2007; Pollard et al., 2009; Smetacek et al., 2012). Le fer n’est pas le principal élément limitant dans toutes les zones de l’océan. En effet, l’azote (N), serait le principal élément limitant dans l’océan Atlantique Nord (**Figure 2**, à gauche, Moore et al., 2013). D’autres éléments comme le phosphore (P), le silicium (Si), le cobalt (Co), le zinc (Zn), et la vitamine B12 peuvent contribuer à limiter la photosynthèse dans certaines zones de l’océan. Dans le cadre de cette thèse, nous nous focaliserons uniquement sur l’océan Austral (présenté à la section 1 du Chapitre III), où le fer apparaît être clairement le principal élément limitant la photosynthèse.

## 2. Sources et cycle du Fer dans l'océan

### 2.1. Sources de fer

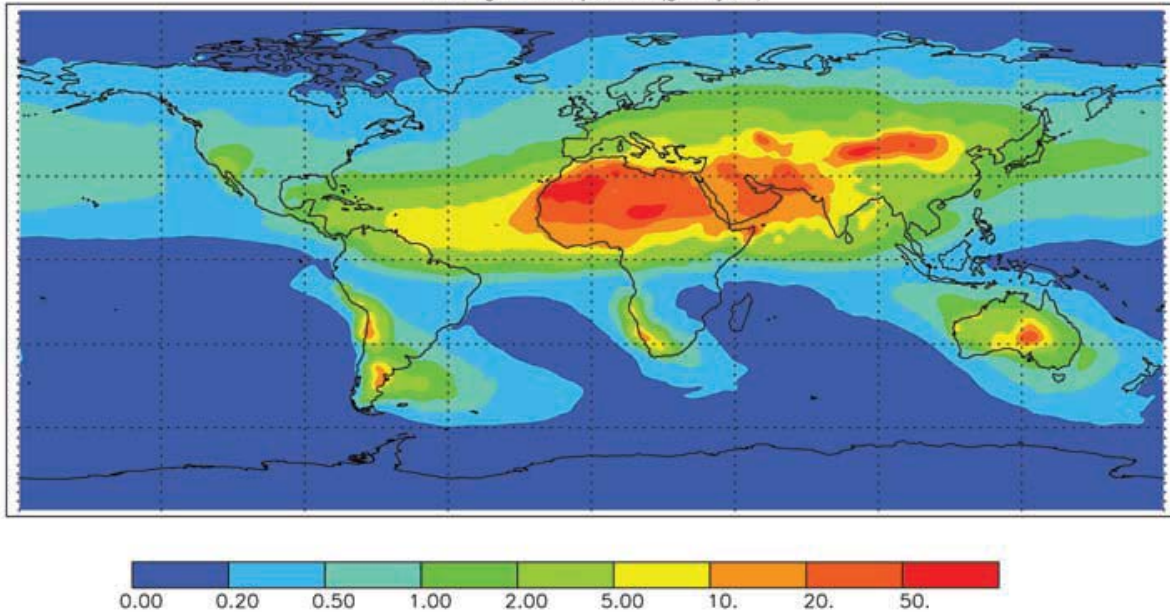
Nous avons vu que les apports de fer au sein de l'océan et notamment des zones HNLC pouvaient provoquer une croissance du phytoplancton et par conséquent favoriser la photosynthèse et la production primaire. L'hypothèse de Martin (1990) évoquait comme source principale de fer à l'océan les dépôts atmosphériques de poussières. Cependant de nombreuses autres sources de fer à l'océan peuvent être considérées, comme notamment les apports de rivières, l'hydrothermalisme ainsi que les sédiments dont la contribution au contenu en fer de l'océan peut être significative. Dans cette section, nous allons décrire les estimations de flux de fer apporté à l'océan par ces différentes sources, calculés par différents auteurs, ainsi que de leur impact potentiel sur la zone d'étude que nous privilégierons, l'océan Austral.

#### 2.1.1. Apports atmosphériques

La croûte terrestre étant composée d'environ 3,5% de fer (en masse) (Taylor et McLennan, 1995), l'érosion puis le transport de matériel lithogénique dans l'atmosphère constitue une source significative de fer à l'océan. Les apports atmosphériques (ou aérosols) furent longtemps considérés comme la principale source de fer à l'océan (Duce et Tindale, 1991; Jickells et al., 2005). Ces apports peuvent être de 2 types : les apports secs par chute gravitaire des aérosols, et les apports humides par l'action des précipitations qui lessivent la colonne atmosphérique de ses aérosols.

Les apports atmosphériques sont issus du transport de particules (poussières >1 $\mu$ m) depuis les régions arides et semi arides. Ces particules sont appelées aérosols et sont suffisamment légères pour être entraînées par les vents à haute altitude, et ont un temps de résidence suffisamment long pour pouvoir être transportés sur de longues distances (des milliers de kilomètres). L'océan mondial recevrait environ 450 Tg par an de dépôts atmosphériques (**Figure 3**). Les poussières atteignant l'océan Atlantique (essentiellement sahariennes) constituent le flux le plus important de particules atmosphérique vers l'océan. En effet on estime à environ 47% en moyenne la contribution du dépôt atmosphérique sur l'ensemble de l'océan Atlantique par rapport à l'océan mondial (Jickells et al., 2005). L'océan Austral recevrait en moyenne 6% des dépôts atmosphériques à l'océan mondial.

Jickells et al. (2005) estiment les apports de fer à l'océan via les aérosols à environ  $2,9 \cdot 10^{11}$  mol/an, dont moins de 2% serait effectivement soluble dans l'eau de mer (Jickells et Spokes, 2001). Cela amènerait donc un total de  $5,7 \cdot 10^9$  mol de fer soluble par an à l'océan. Une autre estimation de ce flux par Moore et Braucher (2008) indique  $23,6 \cdot 10^9$  moles de fer soluble par an apporté à l'océan global. Nous considèrerons donc que les aérosols amènent entre 5,7 et  $23,6 \cdot 10^9$  mol/an de fer soluble à l'océan. Sur la **figure 3**, on se rend compte que l'Amérique du sud, l'Afrique du sud ainsi que l'Australie peuvent constituer des sources importantes d'aérosols dans l'océan Austral qui nous intéressera plus particulièrement.



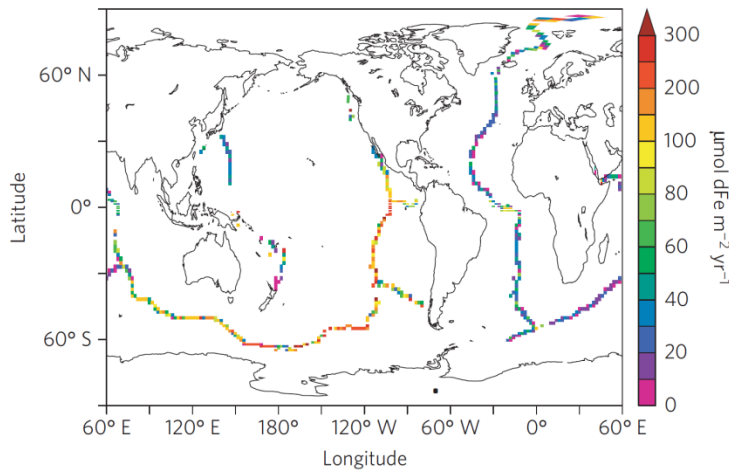
**Figure 3.** Dépôt moyen annuel des aérosols (en g/m<sup>2</sup>/an) à la surface de la Terre. D'après Jickells et al (2005)

Nous pouvons également évoquer l'apport de fer par les poussières extraterrestres (par exemple par les micrométéorites qui sont riches en fer) avec un flux d'environ  $3 \cdot 10^{-7}$  mol Fe/m<sup>2</sup>/an, soit environ  $1 \cdot 10^8$  moles de Fe biodisponible par an (Johnson, 2001). Ce flux représenterait ainsi entre 1 et 2% des apports atmosphériques à l'océan mondial. Cependant au niveau de l'océan Austral, le flux de fer biodisponible provenant des aérosols serait d'environ  $1 \cdot 10^{-6}$  mol Fe/m<sup>2</sup>/an (Fung et al., 2000; Lefèvre and Watson, 1999; Measures and Vink, 2000) pour une solubilité de 10%. En supposant que la solubilité serait plutôt de l'ordre de 1 à 2%, les poussières extraterrestres pourraient apporter entre 1,5 et 3 fois plus de fer biodisponible que les aérosols dans l'océan Austral (Johnson, 2001). Cette source reste très mal contrainte (ainsi que la source atmosphérique dans l'océan austral d'ailleurs), largement issue de travaux de modélisation, et les conclusions ci-dessus matière à débat.

### 2.1.2. Apports des rivières

Le flux de matériel dissous et particulaire apporté par les rivières à l'océan est estimé respectivement à  $3,7 \cdot 10^{15}$  et  $15,5 \cdot 10^{15}$  g/an (Chester, 2000). Les rivières drainent toutes sortes de sols et de roches qui libèrent principalement du fer sous forme de minéraux (par exemple des oxydes). Le flux de fer dissous amené dans les estuaires par les rivières est estimé à  $4,7 \cdot 10^8$  mol/an, et le flux de fer particulaire à  $2,3 \cdot 10^{11}$  mol/an (Sunda, 2001). Cependant, lorsque toute cette matière (dissoute et particulaire) arrive dans les estuaires, elle se retrouve piégée à hauteur de 95% dans les sédiments par des processus de floculation. Si l'on considère que 95% du fer dissous (DFe) est piégé dans les sédiments, alors le flux net de DFe à l'océan venant des rivières serait de  $0,023 \cdot 10^9$  mol/an (Chester, 2000; de Baar et de Jong, 2001). Ce flux est donc très faible comparé au flux de DFe apporté par les aérosols (moins de 0.5% du flux des aérosols). Etant donné que peu de rivières importantes se déversent dans l'océan Austral, nous considérerons leur apport de DFe comme négligeable par rapport aux apports atmosphériques dans notre zone d'étude.

### 2.1.3. Apports de l'hydrothermalisme



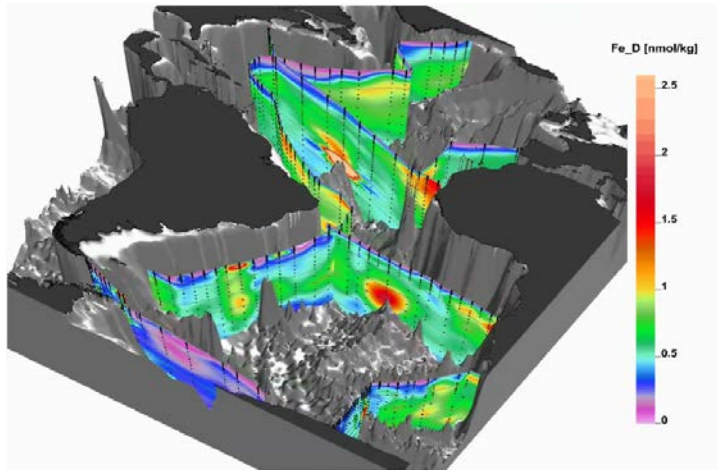
**Figure 4.** Flux annuel de fer dissous issu de l'hydrothermalisme. D'après Tagliabue et al (2010)

Une autre source potentielle de fer dissous à l'océan est l'activité hydrothermale (Boyle et al., 2005; Coale et al., 1991). Le flux de fer dissous vers l'océan profond depuis les cheminées hydrothermales serait compris entre  $5,4 \cdot 10^9$  et  $47 \cdot 10^9$  mol/an (Bennett et al., 2008) et à une concentration comprise entre 0,75 et 6,47 mmol/L (Elderfield et Schultz, 1996). Cette source hydrothermale a longtemps été considérée comme négligeable lorsque l'on s'intéresse aux interactions entre le fer et le phytoplancton en raison de la profondeur des rides océaniques. Les panaches hydrothermaux ne remonteraient pas à la surface pour nourrir le phytoplancton. Par ailleurs lorsque le fluide hydrothermal entre en contact avec la colonne d'eau, les changements brutaux de pH et de composition chimique permettent la formation massive et rapide de particules polymétalliques, notamment des sulfures de fer et d'oxyhydroxydes de fer qui précipitent et chutent à proximité de la cheminée hydrothermale (Feely et al., 1987). Cependant la présence de ligands organiques permettrait la stabilisation du fer et son export à l'océan profond sur de plus longues distances ; une concentration en fer dissous à 20nmol/L a même été mesurée à 2,5km d'un panache hydrothermal (Bennett et al., 2008). Ceci correspondrait à environ 4% du flux de fer dissous émis par l'hydrothermalisme qui pourrait être intégré dans la circulation océanique profonde (Bennett et al., 2008), c'est-à-dire un flux net de DFe issu de l'hydrothermalisme à l'océan profond compris environ entre  $0,2 \cdot 10^9$  et  $1,88 \cdot 10^9$  mol/an. Ce flux, bien que négligeable à première vue, serait plutôt important dans l'océan Austral en raison d'apports directs et de transport abyssaux longues distances importants comparés aux autres régions du globe (**Figure 4**. Tagliabue et al, 2010).

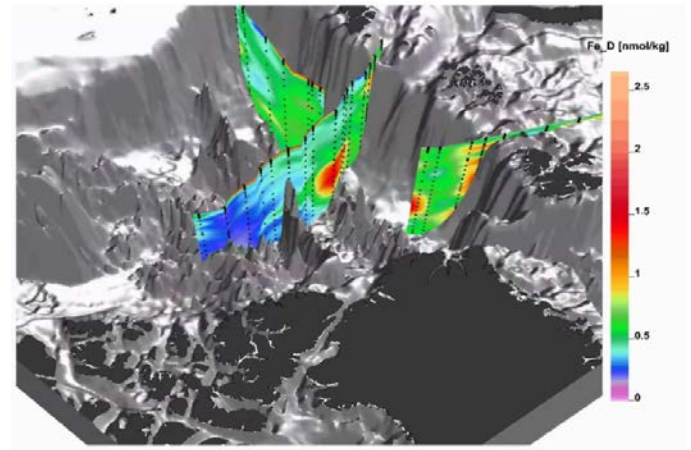
Lors des campagnes océaniques organisées par le programme international GEOTRACES, de nombreuses sections ont permis les mesures de fer dissous à proximité des dorsales médio-océaniques (**Figure 5**). Pratiquement toutes les études ont démontré l'impact non négligeable des sources hydrothermales par des concentrations en fer beaucoup plus élevées au niveau de ces dorsales. Ces concentrations en fer dissous varient de 0.6 nmol/L (région de Bouvet dans l'océan Austral) à plus de 40nmol/L (dans l'atlantique Nord, données de R. Middag, K. Bruland, T. Conway, S. John et J. Wu), avec en moyenne 2 nmol/L mesurés au niveau des dorsales médio-océaniques de l'océan Atlantique Sud, Indien, Austral et Arctique (Klunder et al., 2014, 2012, 2011; Nishioka et al., 2013; Saito et al., 2013). Ces fortes variations

en concentrations de DFe, notamment entre l’océan Atlantique Nord et l’océan Atlantique Sud pourraient être dus soit à l’activité de la dorsale au moment de la campagne, soit au type de dorsale océanique (vitesse d’expansion par exemple), soit à la distance du prélèvement par rapport aux panaches hydrothermaux.

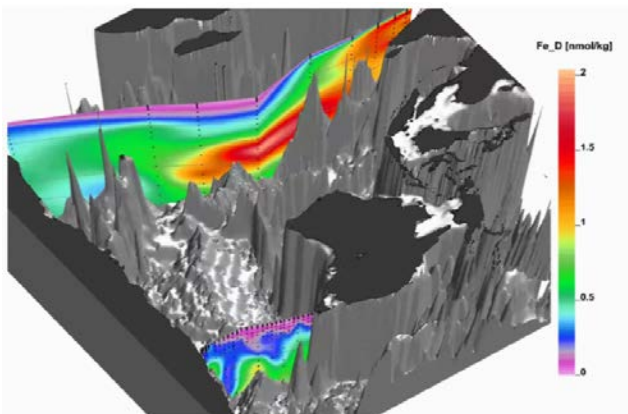
Océans Atlantique et Austral



Océan Arctique



Océans Indien et Austral



**Données :** Ken Bruland, Tim Conway, Hein de Baar, Fanny Chever, Seth John, Marteen Klunder, Patrick Laan, Francois Lacan, Rob Middag, Abigail Nobie, Micha Rijkenberg, Mak Saito, Geraldine Sarthou, Jingfeng Wu, Andrew Bowie, Jun Nishioka et Hajime Obata

**Graphiques :** Reiner Schlitzer

**Figure 5.** Sections GEOTRACES complètes de Fer dissous (ici Fe\_D) en nmol/kg. L’influence des panaches hydrothermaux sur les concentrations en Fe\_D sont clairement visibles en profondeur au niveau des dorsales océaniques.

#### 2.1.4. Apports des sédiments

Ce que l’on appelle la source sédimentaire comprend surtout l’apport des sédiments des marges continentales, ainsi que les sédiments de fond du plancher océanique. Au niveau des marges continentales, la remise en suspension des sédiments par des courants de bords entraînerait la libération du fer contenu dans les sédiments par dissolution du fer particulaire en fer dissous (Johnson et al., 1999; Laes et al., 2007). Ce fer serait alors transféré aux eaux de surface et serait alors disponible pour le phytoplancton côtier occasionnant des blooms phytoplanctoniques (Johnson et al., 1999; Luther III et Wu, 1997). Une relation a également été mise en évidence entre la largeur du plateau et la concentration de fer dissous libérée depuis les



sédiments (Chase et al., 2005). Plusieurs blooms phytoplanctoniques observés dans des régions océaniques contrastées ont été attribués à cette libération de fer depuis le plateau continental : dans la baie de Monterey en Californie (Biller et al., 2013; Chase et al., 2005; Elrod et al., 2004; Johnson et al., 1999) ; dans le Pacifique subarctique au niveau du golfe d'Alaska, alors que la marge continentale est très éloignée, dû à des phénomènes d'advection ou à des tourbillons (Johnson et al., 2005; Lam et al., 2006) ; au sein du courant antarctique circumpolaire (ACC), grâce à des conditions d'advection très rapides, ainsi que par l'apport de couches néphéloïdes (Loscher et al., 1997) ; au niveau de la marge continentale du Pérou (Bruland et al., 2005) ; également au niveau d'îles océaniques telles les îles Kerguelen (Blain et al., 2008; Bucciarelli et al., 2001; Chever et al., 2010b) l'île Crozet (Pollard et al., 2009), et les îles Shetland du Sud (Ardelan et al., 2010) dans l'océan Austral, ainsi qu'au niveau des îles Galápagos (Gordon et al., 1998) dans le Pacifique Est.

Plusieurs estimations existent concernant le flux de fer dissous depuis les sédiments, en se basant sur le processus de dissolution réductrice du fer (appelé DIR et discuté dans la suite). Une limite inférieure de  $2,2 \cdot 10^9$  mol/an pour le flux de fer et qui serait réellement disponible pour le phytoplancton a été proposée par Elrod et al. (2004), correspondant à 2.5% de ce qui serait réellement libéré depuis les sédiments, soit un flux réel de  $88 \cdot 10^9$  mol de DFe par an (estimations provenant d'appareils posés à même le sédiment pour caractériser les échanges à l'interface eau/sédiment que l'on appelle des « chambres benthiques »). Moore et Braucher (2008) proposent un flux de DFe en provenance des sédiments de  $32 \cdot 10^9$  mol/an, avec une contribution très forte des sédiments situés à moins de 500 m de profondeur et un flux de DFe estimé à  $20 \cdot 10^9$  mol/an. Cette estimation est en accord avec celle de Sunda (2001) qui supposait que 50% de la production de fer exporté vers les sédiments ( $66 \cdot 10^9$  mol/an) pouvait être remobilisée vers la colonne d'eau, soit un flux de  $33 \cdot 10^9$  mol de DFe par an. Bien que différentes, ces estimations démontrent l'importance des apports sédimentaires dans le cycle du fer, qui concurrencent d'ailleurs les apports atmosphériques des aérosols.

Cet apport de fer d'origine sédimentaire serait d'ailleurs la source principale de fer à l'océan Austral, avec des apports qui seraient entre 1,4 et 9 fois plus importants que ceux des aérosols (Tagliabue et al., 2009).

#### *2.1.5. Autres sources*

En complément des sources principales de fer à l'océan, d'autres sources plus mineures peuvent également avoir un impact local sur les concentrations de fer, et sur sa biodisponibilité pour le phytoplancton. Par exemple des apports de fer issus du volcanisme peuvent être évoqués (Gaiero et al., 2003). En effet, des apports conséquents de fer dus à l'activité volcanique ont été reportés suite à l'éruption de l'Eyjafjallajokull (Islande) avec des concentrations en DFe allant jusqu'à 10 nmol/L juste en dessous du panache de cendres (Achterberg et al., 2013). Les eaux souterraines peuvent également être une source de fer pour l'eau de mer côtière (Moore, 2010). L'activité anthropique peut également constituer une source importante de fer aux rivières lorsque celles-ci s'écoulent en milieu fortement anthropisé (combustion de biomasse, activités industrielles..), comme c'est le cas pour la Seine (Chen et al., 2014). Ce fer anthropique sera ensuite fatalement transporté à l'océan où il pourra avoir un impact sur la production

primaire. Par ailleurs, des apports atmosphériques de fer d'origine anthropique dans les zones côtières fortement anthropisées peuvent également être évoqués comme l'a montré une récente étude dans la Baie du Bengale (Srinivas et al., 2015); la solubilité du fer des aérosols anthropique étant très supérieure à celle des aérosols naturels. Concernant l'océan Austral, nous pouvons notamment relever l'influence de la fonte de la glace de mer sur les concentrations en fer de l'eau de mer (Lannuzel et al., 2008, 2007; Raiswell et al., 2008; Sedwick et al., 1997), ainsi que la fonte des glaciers et des icebergs (Gerringa et al., 2012; Lancelot et al., 2009; Planquette et al., 2013; Smith et al., 2007).

## 2.2. Facteurs de contrôles du cycle du fer dans l'océan

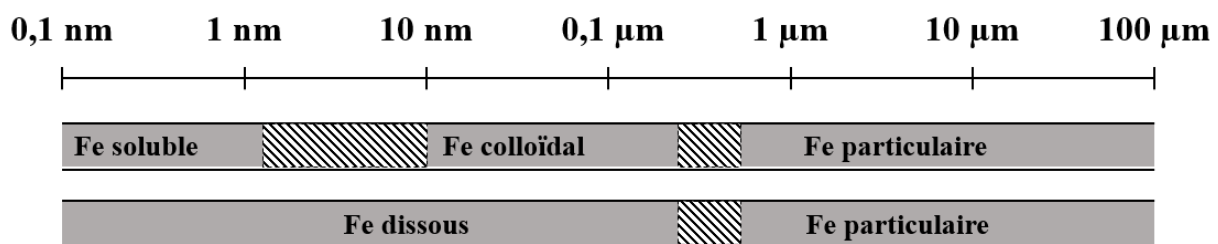
Malgré la forte abondance du fer dans la croûte terrestre (3,5%), celui-ci n'est présent qu'en tant qu'élément trace dans l'océan (de l'ordre de 0,1 à 1nmol/L seulement). Cette différence entre la croûte terrestre et l'océan est principalement due à des facteurs qui contrôlent la concentration du fer dans l'océan. Ces principaux facteurs de contrôle sont la spéciation du fer, physique et chimique, ainsi que des contrôles biotiques et abiotiques.

### 2.2.1. *Spéciation du fer*

La spéciation du fer dans l'océan est déterminante pour comprendre l'évolution des concentrations en fer à la fois verticalement avec la profondeur ainsi que latéralement.

#### 2.2.1.1. Spéciation physique

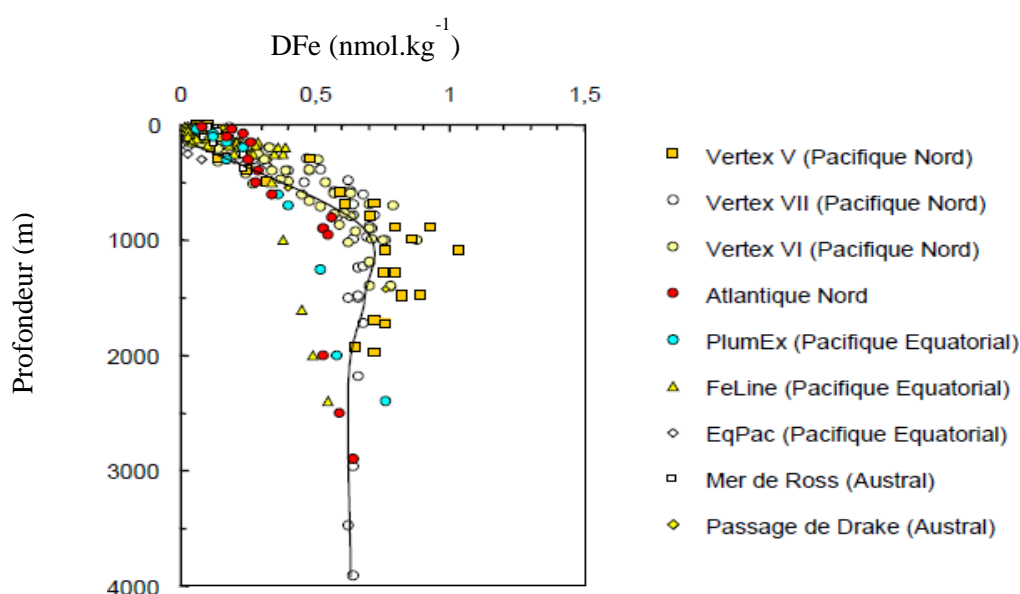
Lors du prélèvement d'un échantillon d'eau de mer, des filtrations peuvent être réalisées afin de séparer physiquement plusieurs fractions de fer. La taille des pores des filtres utilisés permet de déterminer la fraction de fer qui a été échantillonnée, à la fois dans le filtrat ainsi que sur le filtre. Les différentes fractions de fer sont représentées sur la **figure 6**.



**Figure 6.** La spéciation physique du fer dans l'eau de mer. D'après Bruland et Rue (2001).

La fraction dissoute du fer (DFe) est conventionnellement la fraction de fer qui passe à travers un filtre ayant une porosité de 0,4 ou 0,2 µm. La fraction particulaire (PFe) est celle qui se dépose sur ces filtres. La fraction dissoute peut être subdivisée en 2 autres fractions : la fraction soluble (SFe), qui représente du fer qui passe à travers un filtre de 0,02µm, et la fraction colloïdale (CFe) qui est retenue par un filtre de 0,02µm et qui passe au travers d'un filtre de 0,4 ou 0,2µm. C'est en utilisant l'ultrafiltration que ces fractions solubles et colloïdales peuvent être échantillonnées.

Dans les eaux de surface, les concentrations de DFe varient généralement entre 0,02 et 1 nmol.L<sup>-1</sup>. Les concentrations les plus faibles de DFe (entre 0,02 et 0,05 nmol.L<sup>-1</sup>) se retrouvent généralement dans les zones HNLC (Bruland et Rue, 2001), mais également en dehors de ces zones comme par exemple dans l'Atlantique Sud-Est avec un DFe mesuré à 0,02nmol.L<sup>-1</sup> dans les eaux de surface (Sarhou et al., 2003). Cependant, les eaux côtières ont généralement des concentrations en DFe entre 0,1 et 10 nmol.L<sup>-1</sup>, et peuvent parfois dépasser 1µmol.L<sup>-1</sup> dans des estuaires ayant de faibles régimes de salinités (Bruland et Rue, 2001). Dans l'océan profond, les concentrations en DFe sont généralement de l'ordre de 0,6 nmol.L<sup>-1</sup> mais peuvent varier entre 0,3 et 1,4 nmol.L<sup>-1</sup> (Bruland et Rue, 2001; de Baar et de Jong, 2001). La fraction dissoute de fer est celle qui est la plus étudiée en raison de sa capacité à être assimilable par le phytoplancton (Wu et al., 2001). Les profils des concentrations de DFe ressemblent très souvent à des profils de type sels nutritifs, avec des faibles concentrations en surface et une augmentation en profondeur (**Figure 7**, Johnson et al., 1997).



**Figure 7.** Profil des concentrations de fer dissous (DFe) dans différents bassins océaniques. D'après Johnson et al. (1997)

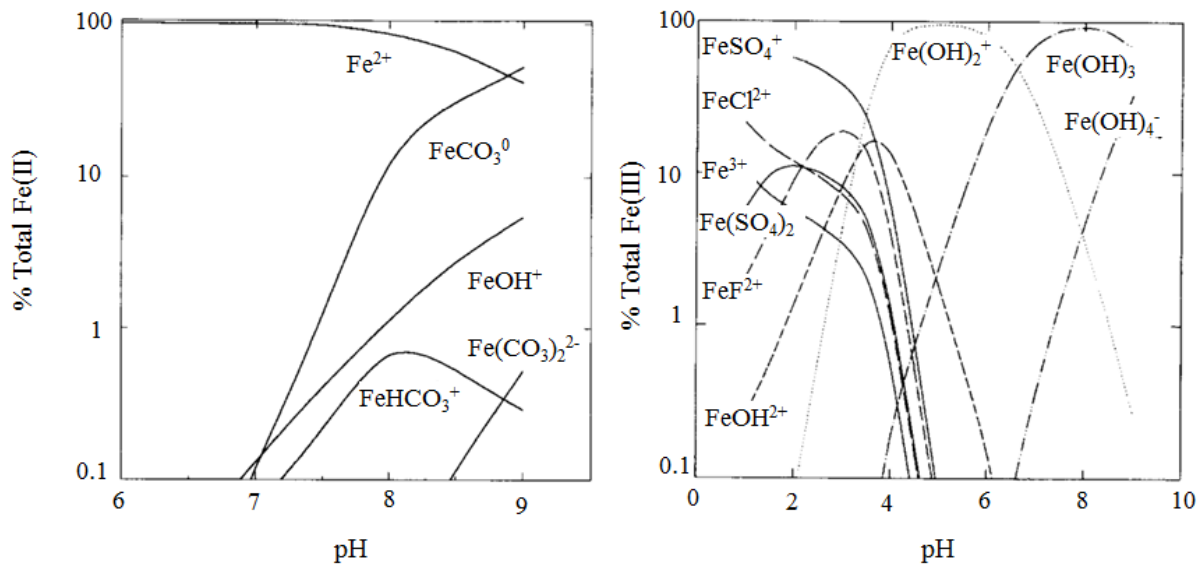
Le fer particulaire domine généralement le contenu en fer dans l'océan (Bruland et Rue, 2001). Les concentrations en PFe peuvent atteindre jusqu'à 11 µmol.L<sup>-1</sup> sur les marges continentales lors de la mise en suspension des sédiments (Wu et Luther III, 1996), mais peuvent également descendre jusqu'à 0,1 nmol.L<sup>-1</sup> en océan ouvert (de Baar et de Jong, 2001).

#### 2.2.1.2. Spéciation chimique

Dans l'océan, le fer existe sous deux degrés d'oxydation : Fe(II) et Fe(III). La forme Fe(II) est la plus soluble dans l'océan à pH 8 mais la moins stable thermodynamiquement (Byrne et Kester, 1976). Elle est alors rapidement oxydée par l'action de l'oxygène et du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) notamment. Par conséquent c'est la forme Fe(III) qui domine le contenu en fer dans l'océan. L'océan moderne étant oxydant, et la forme Fe(III) peu soluble, une partie du Fe(III) peut précipiter sous forme d'hydroxydes de fer (Millero, 1998). Dans

certains environnements particuliers, où les concentrations en oxygène sont très faibles (par exemple, les zones de minimum d'oxygène notées OMZ), la forme Fe(II) domine en raison des conditions réductrices de l'environnement. Le Fe(III) peut être réduit en Fe(II) selon plusieurs processus. Dans l'océan de surface, les processus susceptibles de réduire le Fe(III) en Fe(II) sont nombreux, on citera notamment la photoréduction par les irradiations UV (ex : Sarthou et al., 2011; Wells et Mayer, 1991), la réduction extracellulaire par le superoxyde ( $O_2^-$ ) produit photochimiquement (ex : Kustka et al., 2005; Rose et Waite, 2002; Salmon et al., 2006; Voelker et Sedlak, 1995), la bioréduction à la surface des cellules (ex : Maldonado et Price, 1999; Morel et al., 2008; Shaked et al., 2004; Sunda, 2001), la réduction par le superoxyde biogénique (ex : Rose et Waite, 2002; Salmon et al., 2006), la lyse des cellules (Gobler et al., 2002), et le broutage par le phytoplancton (ex: Hutchins et al., 1995; Sarthou et al., 2008). Au niveau des marges continentales, la dégradation de la matière organique dans les sédiments par des bactéries anaérobies crée des microenvironnements réducteurs qui favorisent la formation de Fe(II), lequel sera alors introduit dans l'eau porale des sédiments, puis, par diffusion, dans la colonne d'eau de l'océan, où il peut alors être réoxydé. Ce flux de fer depuis les sédiments est appelé « dissolution réductrice du fer » ou DIR (pour « Dissimilatory Iron Reduction »). Ce processus redox peut également avoir lieu lors de la reminéralisation de la matière organique dans la colonne d'eau par l'activité des bactéries, qui se nourrissent de la matière organique particulaire qui chute dans la colonne d'eau.

Le fer possède également une spéciation organique et inorganique, qui joue un rôle important dans la distribution du fer dans l'océan. Entre 80 et 99% du DFe est complexé par des ligands organiques dans l'océan (Gledhill et Van den Berg, 1994; Gledhill et al., 1998; Rue et Bruland, 1995). La nature de ces ligands est encore mal connue, mais certains auteurs estiment qu'une partie de ces ligands est libérée par les organismes marins afin d'aller complexer le fer biodisponible pour favoriser son internalisation dans leurs cellules, c'est le cas des sidérophores notamment qui chélatent le fer afin de le rendre biodisponible pour les bactéries (ex : Rue et Bruland, 1997; Wandersman et Delepelaire, 2004). Une partie du fer dissous peut également être complexé par des ligands inorganiques : À pH 8, les espèces de Fe(II) principalement présentes sont les formes  $Fe^{2+}$  (76% du Fe(II) total),  $FeCO_3^0$  (23% du Fe(II) total) et  $FeOH^+$  (1% du Fe(II) total), tandis que pour les espèces de Fe(III), ce sont les formes  $Fe(OH)_3$  (92% du Fe(III) total),  $Fe(OH)_4^-$  (5% du Fe(III) total), et  $Fe(OH)_2^+$  (4% du Fe(III) total) qui sont majoritairement présentes (**Figure 8**, Millero et al., 1995).



**Figure 8.** Spéciation du Fe(II) (à gauche) et du Fe(III) (à droite) à une salinité de 35. D'après Millero et al. (1995)

### 2.2.2. Contrôles biotiques et abiotiques

Lors des évènements de blooms phytoplanctoniques (prolifération algale), qui se produisent en été dans la couche euphotique (couche éclairée) de l'océan, le fer dissous et particulaire est soustrait de la colonne d'eau, à la fois lors de son assimilation par la biologie ainsi que lors de la chute des particules biogéniques dans la colonne d'eau. Cependant le phytoplancton n'est pas le seul acteur biologique qui joue un rôle dans le cycle du fer.

En effet le zooplancton (plancton animal), qui peut être soit brouteur (dans ce cas il se nourrit du phytoplancton), soit prédateur (dans ce cas il se nourrit de zooplancton) intervient également dans le cycle du fer. En effet, les particules biogéniques (matière organique, MO) qui chutent dans la colonne d'eau peuvent être des pelotes fécales de zooplancton, mais aussi être du zooplancton (ainsi que du phytoplancton) mort. Par ailleurs, grâce à leur capacité de déplacement dans la colonne d'eau, le zooplancton peut également transférer du fer présent en surface à de plus grandes profondeurs.

Les bactéries interviennent également dans le cycle du fer, notamment pendant la reminéralisation (ou dégradation) de la matière organique qui permet de remettre en phase dissoute du fer qui était adsorbé (ou absorbé) sur (dans) les particules biogéniques (voir section 2.2.1.2). En effet, la consommation de l'oxygène dissous par les bactéries crée des environnements réducteurs dans lesquels le Fe(III) principalement adsorbé sur la surface de la MO est réduit en Fe(II) soluble. Dans l'océan il s'agirait du processus principal qui transfère du fer depuis le réservoir particulaire, vers le réservoir dissous (Boyd et Ellwood, 2010; Bruland et al., 1994; Wu et Boyle, 2002).

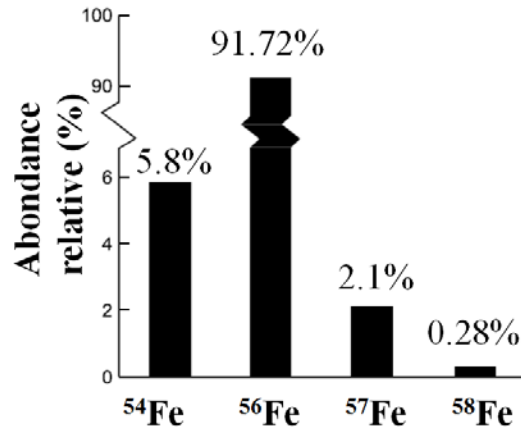
Lors de la chute des particules dans la colonne d'eau, un processus abiotique appelé « scavenging » peut intervenir. Ce processus consiste en l'adsorption de fer sur les particules (organiques ou inorganiques) qui peuvent s'agglomérer pour former de plus grosses particules,

et donc augmenter leur vitesse de chute dans la colonne d'eau. Lors de ce processus, du fer dissous est alors soustrait de la colonne d'eau, et du fer particulaire est produit.

Le profil type des concentrations de fer dissous (**Figure 7**) montre bien l'influence des contrôles biotiques et abiotiques : l'assimilation du DFe par le phytoplancton couplé au scavenging entraîne de faibles concentrations en DFe en surface, la reminéralisation de la matière organique qui permet de transférer du fer depuis le réservoir particulaire vers le réservoir dissous entraîne une augmentation des concentrations de DFe autour de 1000m de profondeur, et enfin le scavenging qui provoque une diminution/stabilisation des concentrations de DFe à des profondeurs plus importantes.

### 3. Isotopie du fer

Le fer possède 4 isotopes stables, le  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{57}\text{Fe}$  et le  $^{58}\text{Fe}$ , dont les abondances relatives dans la nature sont respectivement de 5,8%, 91,72%, 2,1% et 0,28 % (**Figure 9**).



**Figure 9.** Abondances relative des isotopes du fer dans la nature

Conventionnellement, la composition isotopique du fer (ou signature isotopique du fer) est déterminée par le rapport entre les abondances relatives de l'isotope 56 ou 57 et de l'isotope 54 mesurées dans un échantillon et rapporté à ce même rapport mesuré dans un standard et est exprimée sous la forme  $\delta^{56}\text{Fe}$  en pour mille (‰) (**équation 1**). Le standard isotopique de fer certifié que nous utiliserons dans le cadre de cette thèse sera l'IRMM-14 (Taylor et al., 1993) provenant de l'Institute for Research Materials and Measurements. Cependant certains auteurs utilisent d'autres standards, comme par exemple celui des roches ignées (ex. Beard et al., 2003a; Johnson et al., 2003). Pour pouvoir comparer des compositions isotopiques calculées avec un standard différent de l'IRMM-14, il faudra corriger les valeurs de compositions isotopiques de fer de la différence entre ce standard et l'IRMM-14. Pour les roches ignées, la valeur de la composition isotopique du fer par rapport à l'IRMM-14 est de  $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{roches ignées/IRMM-14}} = +0,09$  ‰ (Beard et al., 2003a). Le calcul du  $\delta^{56}\text{Fe}$  dans un échantillon est effectué selon l'**équation 1** :

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

Certains auteurs utilisent la notation  $\delta^{57}\text{Fe}$ , où l'isotope 56 du fer est remplacé par l'isotope 57 dans l'**équation 1**. Nous verrons comment passer d'un  $\delta^{57}\text{Fe}$  à un  $\delta^{56}\text{Fe}$  à la section **3.1.1**.

#### 3.1. Rappels de géochimie isotopique

Dans le cadre de cette thèse, la géochimie isotopique est un outil qui nous permet d'identifier non seulement des sources de fer, mais également d'identifier des processus chimiques, physiques et biologiques intervenant dans le cycle du fer. Lorsque deux réservoirs sont en présence, le fer de l'un des deux réservoirs peut être transféré vers l'autre réservoir. Ce transfert de fer peut être unidirectionnel, mais également bidirectionnel, c'est-à-dire que les

deux réservoirs peuvent s'échanger du fer au cours d'un ou plusieurs processus. Lors de ces processus, certains isotopes du fer peuvent être préférentiellement transférés d'un réservoir à l'autre, on parle alors de fractionnement isotopique du fer.

### 3.1.1. Fractionnement isotopique : Généralités

Afin de caractériser ce fractionnement isotopique, on utilise la notion de facteur de fractionnement, noté  $\alpha$ . Lorsque deux réservoirs (ou phases, ou espèces chimiques) A et B échangent préférentiellement certains isotopes du fer entre eux, le facteur de fractionnement isotopique  $\alpha_{A-B}$  est défini comme suit (ex. Criss, 1999):

$$\alpha_{A-B} = \frac{(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_A}{(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_B} \quad \text{Équation 2(a).} \quad \text{Ou} \quad \alpha_{A-B} = \frac{(1000 + \delta^{56}\text{Fe}_A)}{(1000 + \delta^{56}\text{Fe}_B)} \quad \text{Équation 2(b).}$$

La notation  $\Delta^{56}\text{Fe}_{A-B}$  est également utilisée pour définir la différence de composition isotopique entre deux phases contenant du fer (ex. Criss, 1999):

$$\Delta^{56}\text{Fe}_{A-B} = \delta^{56}\text{Fe}_A - \delta^{56}\text{Fe}_B \quad \text{Équation 3.}$$

Par approximation (**équation 4a.**) cette différence de composition isotopique du fer entre deux réservoirs peut être reliée au facteur de fractionnement  $\alpha_{A-B}$  en combinant l'**équation 2b** et l'**équation 3** (ex. Criss, 1999) :

$$10^3 [\ln(1000+x) - \ln(1000+y)] \approx x - y \quad \text{Équation 4a.}$$

$$10^3 \ln(\alpha_{A-B}) \approx \delta^{56}\text{Fe}_A - \delta^{56}\text{Fe}_B \equiv \Delta^{56}\text{Fe}_{A-B} \quad \text{Équation 4b.}$$

Cette approximation permet d'estimer le facteur de fractionnement avec moins de 0,6% d'erreur sur la valeur réelle  $\alpha_{A-B}$  pour une différence  $\Delta^{56}\text{Fe}_{A-B}$  de 10‰.

Généralement, les fractionnements isotopiques observés sur les isotopes du fer sont de l'ordre de grandeur du pour mille (‰), ainsi une valeur typique de  $\alpha_{A-B} = 1.001$  désignera un facteur de fractionnement isotopique de 1‰ entre les réservoirs A et B, c'est-à-dire que le réservoir A sera enrichi de 1‰ en isotope 56 du fer par rapport au réservoir B. On parlera également d'enrichissement en isotopes lourds lorsque les valeurs de  $\alpha$  sont supérieures à 1, et d'enrichissement en isotopes légers lorsque les valeurs de  $\alpha$  sont inférieures à 1. En notation  $\Delta^{56}\text{Fe}_{A-B}$ , c'est lorsque la valeur de  $\Delta^{56}\text{Fe}_{A-B}$  est positive que l'on parlera d'enrichissement en isotopes lourds, et lorsqu'elle sera négative que l'on parlera d'enrichissement en isotopes légers.

Pour certains éléments chimiques comme le fer, possédant au moins 3 isotopes stables, différents fractionnements isotopiques peuvent être calculés en utilisant différents rapports isotopiques. En supposant que le fractionnement isotopique se produit pendant un processus dépendant de la masse, l'ampleur du fractionnement sera alors fonction de la différence de masse relative entre les 2 rapports isotopiques. Le facteur de fractionnement isotopique utilisant le rapport  $R^{k/j}$  (noté  $\alpha_{A-B}^{k/j}$ ) peut être relié à celui utilisant le rapport  $R^{i/j}$  (noté  $\alpha_{A-B}^{i/j}$ ) en utilisant l'**équation 5** (ex. Criss, 1999):

$$\alpha_{A-B}^{k/j} = (\alpha_{A-B}^{i/j})^Z \quad \text{Équation 5.}$$

Où  $Z = (m_i/m_k)[(m_k-m_j)/(m_i-m_j)]$  est une constante dite "coefficient de la loi de fractionnement dépendant de la masse", et  $m$  représente la masse de l'isotope  $i$ ,  $j$  ou  $k$ .



Dans le cas où un élément chimique E présente de faibles variations isotopiques (comme c'est le cas pour le fer), une approximation de l'équation 5 peut être réalisée selon l'équation 6 (ex. Criss, 1999):

$$\delta^k E \approx \frac{(k-j)}{(i-j)} \delta^i E \quad \text{Équation 6.}$$

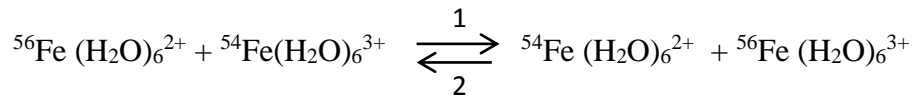
On obtient alors pour le fer la relation suivante entre le  $\delta^{56}\text{Fe}$  et le  $\delta^{57}\text{Fe}$  :  $\delta^{56}\text{Fe} \approx 2/3 \delta^{57}\text{Fe}$ .

Les fractionnements isotopiques mis en évidence dans la nature pour le fer étant tous dépendants de la masse, nous n'aborderons pas les fractionnements isotopiques indépendants de la masse dans le cadre de cette thèse.

Nous allons voir dans les sections suivantes les différents types de fractionnement que peut représenter le facteur de fractionnement  $\alpha_{A-B}$ . Il peut caractériser soit un fractionnement isotopique à l'équilibre, soit un fractionnement cinétique.

### 3.1.2. Fractionnement isotopique à l'équilibre

Le fractionnement isotopique à l'équilibre peut être décrit comme une réaction d'échange isotopique, qui représente le transfert d'isotopes entre deux phases ou deux espèces moléculaires. Dans le cas du fer, prenons comme exemple la réaction d'oxydo-réduction entre les phases aqueuses du Fe(II) et du Fe(III) dans laquelle les isotopes échangés seraient les isotopes 54 et 56 du fer (équation 7).



Équation 7.

Le facteur de fractionnement isotopique  $\alpha_{\text{eq}}$  associé à cette réaction d'équilibre entre les deux phases Fe(II) et Fe(III) peut être directement relié à la constante d'équilibre  $K_{\text{eq}}$  de la réaction d'oxydo-réduction classiquement définie par l'équation 8 (ex. Criss, 1999):

$$K_{\text{eq}} = \frac{[{}^{54}\text{Fe(III)}] \times [{}^{56}\text{Fe(II)}]}{[{}^{56}\text{Fe(III)}] \times [{}^{54}\text{Fe(II)}]} \quad \text{Équation 8.}$$

Cependant, la constante  $K_{\text{eq}}$  peut également être définie comme le rapport des constantes cinétiques des réactions 1 et 2, notées  ${}^m k_1$  et  ${}^m k_2$ <sup>1</sup>, selon l'équation 9 (ex. Criss, 1999) :

$$K_{\text{eq}} = \frac{{}^{56}k_1 / {}^{56}k_2}{{}^{54}k_1 / {}^{54}k_2} \quad \text{Équation 9.}$$

$$\text{Et } \alpha_{\text{eq}} = (K_{\text{eq}})^{1/n} \quad \text{Équation 10.}$$

Où n est le nombre d'atomes échangés entre les phases Fe(II) et Fe(III).

<sup>1</sup> Les constantes cinétiques  ${}^m k_1$  et  ${}^m k_2$  sont les pentes définies par régression linéaire respectivement dans des graphiques  $[{}^{56}\text{Fe} (\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$  vs temps et  $[{}^{56}\text{Fe} (\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]$  vs temps.

Il est important de noter que les constantes cinétiques  ${}^m k_1$  et  ${}^m k_2$  sont dépendantes de la température <sup>2</sup> : plus la température sera élevée, plus l'amplitude du fractionnement isotopique à l'équilibre sera faible.

### 3.1.3. Fractionnement cinétique

Dans les environnements naturels, les réactions ne sont généralement pas à l'équilibre, c'est-à-dire que les constantes cinétiques  ${}^m k_1$  et  ${}^m k_2$  ne sont pas égales (ou du même ordre de grandeur). La réaction peut alors être considérée comme unidirectionnelle, et un produit de réaction est favorisé. Dans ce cas on parlera de fractionnement cinétique ( $\alpha_{ci}$ ).

En fonction de l'isotope que l'on étudie, les valeurs des constantes  ${}^m k_x$  seront différentes. En raison de la relation entre la masse de l'isotope et de l'énergie de liaison chimique, les isotopes légers seront préférentiellement transférés vers les produits de la réaction. Par conséquent, un fractionnement cinétique donnera lieu à des facteurs de fractionnements  $\alpha_{ci}$  plus faibles, et donc à des  $\Delta^i E_{ci}$  plus négatifs.

Dans le cas d'une réaction unidirectionnelle du type  $A \rightarrow B$ , le facteur de fractionnement cinétique  $\alpha_{ci}$  sera défini selon **l'équation 2(a)**.

A titre de comparaison, un fractionnement cinétique entraînera des facteurs de fractionnements plus importants que lors d'un fractionnement à l'équilibre. En effet, un fractionnement à l'équilibre résulte du rapport entre deux fractionnements cinétiques, étant donné que le processus d'équilibre correspond à deux processus de directions opposées.

### 3.1.4. Système fermé à l'équilibre et distillation de Rayleigh

Lors d'un échange d'isotopes entre deux réservoirs A et B au cours d'un processus, les compositions isotopiques des deux réservoirs ( $\delta^i E_A$  et  $\delta^i E_B$ ) peuvent être modifiées. Il est nécessaire alors d'anticiper le fractionnement isotopique en modélisant le système.

L'un des processus les plus simples qui produit deux réservoirs isotopiquement distincts est la lente réaction qui consomme le réservoir A et produit le réservoir B, où A et B peuvent interagir jusqu'à arriver à un échange isotopique complet au cours du processus. Les réservoirs A et B sont alors en équilibre chimique tout au long de la réaction. On appelle ce système, le système fermé à l'équilibre (ou « closed-system equilibrium »). Dans le cas d'un processus faisant intervenir les isotopes du fer, les changements de compositions isotopiques qui se produisent dans les deux réservoirs peuvent alors être définis selon **l'équation 11** :

$$\delta^{56} Fe_B = \frac{\alpha_{B-A} \delta^{56} Fe_{SYS} + 1000f(\alpha_{B-A} - 1)}{\alpha_{B-A} - \alpha_{B-A}f + f} \quad \text{Équation 11.}$$

<sup>2</sup> Les constantes  ${}^m k_1$  et  ${}^m k_2$  suivent la loi d'Arrhénius :  $k = A \exp(-E_a/RT)$  (avec A un facteur pré exponentiel,  $E_a$  l'énergie d'activation d'Arrhénius, R la constante des gaz parfaits, T la température en Kelvin)

Où  $\alpha_{B-A}$  est le facteur de fractionnement entre le réservoir B et le réservoir A,  $\delta^{56}Fe_{SYS}$  est la composition isotopique du système total (A+B) et  $f$  est la fraction de A restante ( $f = 1$  au début de la réaction) (ex. Criss, 1999).

Si  $\alpha_{B-A}$  est proche de 1, alors l'équation 11 peut être simplifiée en :

$$\delta^{56}Fe_B \approx \delta^{56}Fe_{SYS} + 1000f(\alpha_{B-A} - 1) \quad \text{Equation 12.}$$

En utilisant l'approximation  $\Delta_{B-A} \approx 10^3 (\alpha_{B-A} - 1)$ , l'équation 12 peut également être simplifiée en :

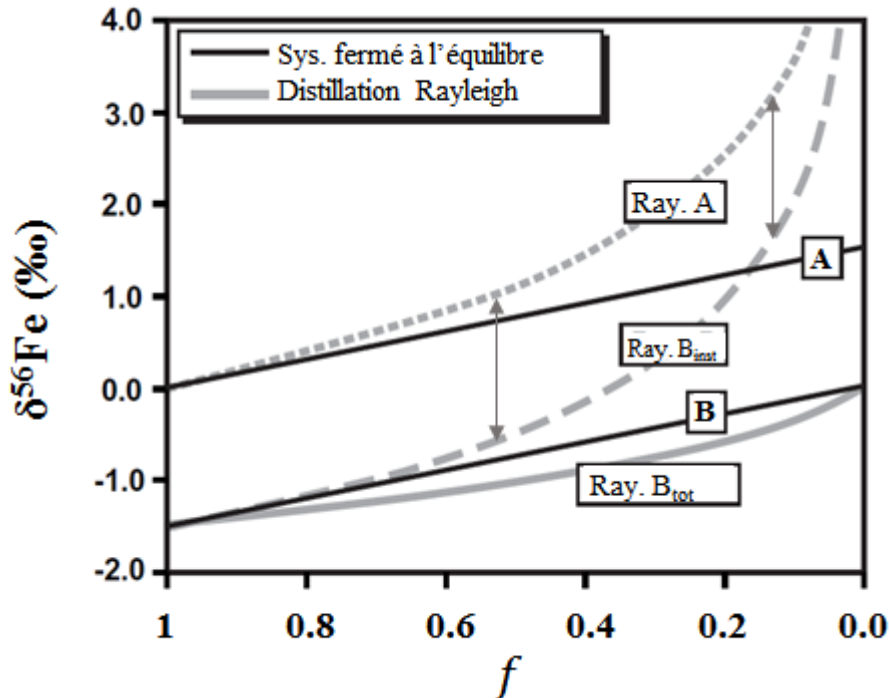
$$\delta^{56}Fe_B \approx \delta^{56}Fe_{SYS} + f\Delta^{56}Fe_{B-A} \quad \text{Équation 13 (a).}$$

$$\delta^{56}Fe_A \approx \delta^{56}Fe_{SYS} + (f - 1)\Delta^{56}Fe_{B-A} \quad \text{Équation 13 (b).}$$

A un  $f$  donné, on a :

$$\Delta^{56}Fe_{B-A} \approx \delta^{56}Fe_B - \delta^{56}Fe_A \quad \text{Équation 14.}$$

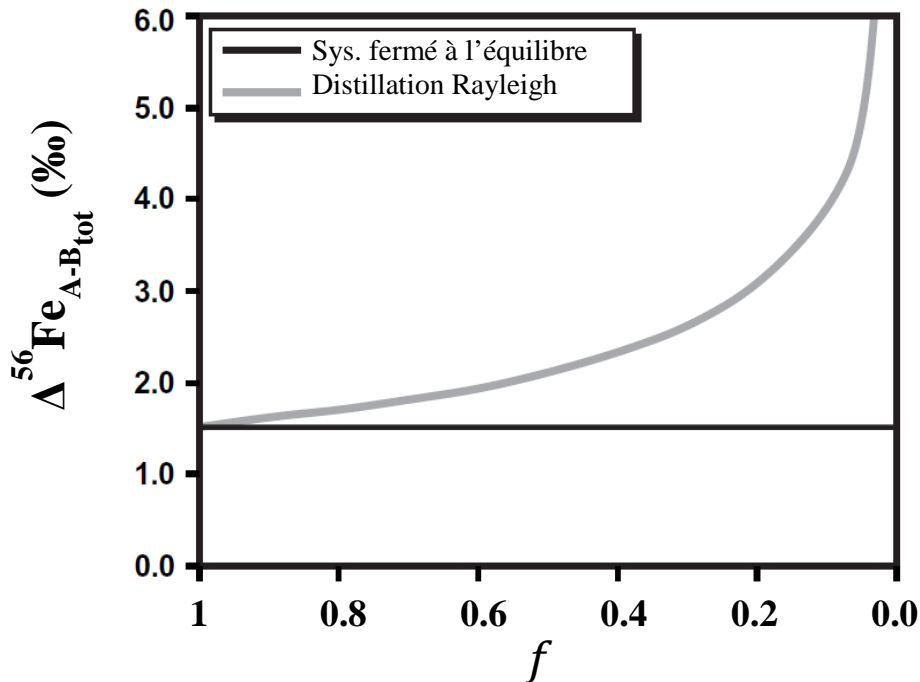
On obtient alors une droite en  $\delta^{56}Fe$  en fonction de  $f$  sur la **figure 10**, où l'on considère que  $\alpha_{A-B} = 1,0015\text{‰}$  et où l'échange isotopique entre le réservoir A et le réservoir B a lieu durant toute la réaction.  $\Delta^{56}Fe_{A-B}$  est constant tout au long de la réaction, et lorsque la réaction est complète, le réservoir B possède la même composition isotopique que celle du réservoir A à l'état initial.



**Figure 10.** Comparaison des facteurs de fractionnement produits par un système fermé à l'équilibre et par la distillation Rayleigh. La phase A produit la phase B.  $B_{inst}$  constitue le produit instantané et  $B_{tot}$  le produit accumulé donc total. La composition isotopique des réservoirs  $\delta^{56}Fe$  en ‰ est exprimée en fonction de la fraction de A restante  $f$ . Les droites noires et les courbes grises représentent l'évolution

des compositions isotopiques des réservoirs A et B respectivement dans un système clos à l'équilibre, et lors de la distillation Rayleigh.

Cependant, dans de nombreux cas, le système n'est pas à l'équilibre isotopique et ces équations ne sont plus valables. Lorsque les produits n'échangent plus avec les autres phases du système (comme par exemple lors de la précipitation d'un minéral depuis une solution), la distillation de Rayleigh décrit le mieux les changements des  $\delta^{56}\text{Fe}$  de chaque réservoir.



**Figure 11.** Evolution de la différence de composition isotopique  $\Delta^{56}\text{Fe}_{A-B_{tot}}$  entre le réservoir A et le réservoir  $B_{tot}$  en fonction de la fraction  $f$  de A restant, dans un système fermé à l'équilibre (droite noire) et lors d'une distillation Rayleigh (courbe grise).

En distillation Rayleigh, le produit (réservoir B) est isotopiquement isolé du réactif (réservoir A) immédiatement après sa formation. Dans l'exemple précédent, chaque incrément de B produit ( $B_{inst}$ ) a été fractionné de 1,5‰ par rapport au réactif A restant à un  $f$  donné. Le fractionnement isotopique entre  $B_{inst}$  et le réservoir A restant est de 1,5‰ et reste constant tout au long de la réaction (**Figure 10**,  $B_{inst}$  est en tiret gris, et A en pointillés gris). Si l'on s'intéresse au produit B total ( $B_{tot}$  représenté par la courbe grise sur la **figure 10**), résultat de l'accumulation d'incrément  $B_{inst}$  depuis le début de la réaction, alors la différence entre la composition isotopique de  $B_{tot}$  et de la fraction A restante augmente d'autant plus que la réaction est avancée. On a alors  $\Delta^{56}\text{Fe}_{A-B_{inst}}$  qui est constant au cours de la réaction, tandis que  $\Delta^{56}\text{Fe}_{A-B_{tot}}$  augmente au fur et à mesure que la réaction se produit (**Figure 11**). Par conséquent les fractionnements isotopiques observés lors de la distillation de Rayleigh peuvent être très importants.

L'équation de Rayleigh (**équation 15**) nous permet de calculer les fractionnements isotopiques en distillation de Rayleigh (ex. Criss, 1999):

$$\frac{[R^{i/j}]_f}{[R^{i/j}]_{f=1}} = f^{(\alpha_{B-A}-1)} \quad \text{Équation 15.}$$

Où  $[R^{i/j}]_{f=1}$  est le ratio initial de  $[R^{i/j}]_f$  (qui peut être défini soit pour A, soit pour B) et  $f$  la fraction de A restante.

Exprimée en  $\delta^{56}\text{Fe}$ , cette équation devient :

$$\frac{(1000 + \delta^{56}\text{Fe}_f)}{(1000 + \delta^{56}\text{Fe}_{f=1})} = f^{(\alpha_{B-A} - 1)} \quad \text{Équation 16.}$$

Que l'on peut également exprimer sous la forme :

$$\ln \left( \frac{1 + \frac{(\delta^{56}\text{Fe}_A)_f}{1000}}{1 + \frac{(\delta^{56}\text{Fe}_A)_{f=1}}{1000}} \right) = (\alpha_{B-A} - 1) \ln(f) \quad \text{Équation 17.}$$

- On peut alors définir l'évolution de la composition isotopique du substrat A en distillation Rayleigh par l'équation 18 (ex. Criss, 1999):

$$(\delta^{56}\text{Fe}_A)_f \approx (\delta^{56}\text{Fe}_A)_{f=1} + \ln(f) \Delta^{56}\text{Fe}_{B-A} \quad \text{Équation 18.}$$

- Afin de s'intéresser à l'évolution de la composition isotopique du produit accumulé B ( $B_{\text{tot}}$ ), nous devons faire la somme du substrat restant et du produit accumulé à la composition isotopique du substrat de départ selon l'équation 19 :

$$f(\delta^{56}\text{Fe}_A)_f + (1 - f)(\delta^{56}\text{Fe}_{B_{\text{tot}}})_f = (\delta^{56}\text{Fe}_A)_{f=1} \quad \text{Équation 19.}$$

On peut alors l'exprimer en faisant intervenir le facteur de fractionnement  $\alpha_{B_{\text{tot}}-A}$

$$(\delta^{56}\text{Fe}_{B_{\text{tot}}})_f \approx (\delta^{56}\text{Fe}_A)_{f=1} \frac{1 - f^{\alpha_{B_{\text{tot}}-A}}}{1 - f} \quad \text{Équation 20.}$$

L'équation 21 nous permet alors de définir l'évolution de la composition isotopique du produit accumulé  $B_{\text{tot}}$  (ex. Criss, 1999):

$$(\delta^{56}\text{Fe}_{B_{\text{tot}}})_f \approx (\delta^{56}\text{Fe}_A)_{f=1} - \left( \frac{f \ln(f)}{1 - f} \right) \Delta^{56}\text{Fe}_{B-A} \quad \text{Équation 21.}$$

- Le facteur de fractionnement  $\alpha_{B_{\text{inst}}-A}$  à un avancement donné  $f$  de la réaction entre les phases  $B_{\text{inst}}$  et A est défini selon l'équation 2(b) :  $\alpha_{B_{\text{inst}}-A} = \frac{(1000 + \delta^{56}\text{Fe}_{B_{\text{inst}}})}{(1000 + \delta^{56}\text{Fe}_A)}$ .

On arrive alors à l'équation 22 caractérisant l'évolution de la composition isotopique du produit instantané  $B_{\text{inst}}$  (ex. Criss, 1999):

$$(\delta^{56}\text{Fe}_{B_{\text{inst}}})_f \approx (\delta^{56}\text{Fe}_A)_{f=1} + (1 + \ln(f)) \Delta^{56}\text{Fe}_{B-A} \quad \text{Équation 22.}$$

Cette équation peut être simplifiée en l'associant à l'équation 18 :

$$(\delta^{56}\text{Fe}_{B_{inst}})_f \approx (\delta^{56}\text{Fe}_A)_f + \Delta^{56}\text{Fe}_{B-A}$$

Équation 23.

### 3.2. Les isotopes du fer sur terre

Depuis l'avènement de la spectrométrie de masse à source plasma (ICPMS), et surtout des ICPMS à multi-collection (MC-ICPMS) dans les années 2000, la communauté internationale a commencé à étudier avec précision les isotopes du fer dans l'environnement (Belshaw et al., 2000). Actuellement, les mesures des isotopes du fer (exprimées en  $\delta^{56}\text{Fe}$ ) révèlent une gamme de variation d'environ 8‰ (Ilina et al., 2013; Rouxel et al., 2008b).

*Tableau 1. Compilation de mesures de composition isotopique du fer dans divers compartiments terrestres*

Type d'échantillon	$\delta^{56}\text{Fe}/\text{IRMM-14}$ (‰)	Références
Sols	-0.62 à +0.72	Ex : Fekiacova et al. (2013); Mansfeldt et al. (2012); Poitrasson et al. (2008); Emmanuel et al. (2005); Fantle et DePaolo (2004); Thompson et al. (2007); Wiederhold et al. (2007)
Formation de Fer rubanés (BIFs)	-3.50 à +1.66	Ex : Archer et Vance (2006); Duan et al. (2010); Hofmann et al. (2009); Johnson et al. (2003); Liermann et al. (2011); Matthews et al. (2004); Owens et al. (2012); Planavsky et al. (2012); Rouxel (2005); Yamaguchi et al. (2005); Yesavage et al. (2012)
Roches ignées	+0.04 à +0.14	Beard et al. (2003a)
Roches magmatiques terrestres	0 à +0.4	Dauphas et al. (2014)
Encroûtements Fe-Mn	-0.80 à -0.10	Ex : Chu et al. (2003); Steinhofel et al. (2009); Zhu (2000)
Sédiments de lacs	-1.72 à +0.47	Ex : Percak-Dennett et al. (2013); Song et al. (2011); Teutsch et al. (2009)
Xénolites du manteau lithosphérique	-0.54 à +0.11	Poitrasson et al. (2013)
Basaltes des rides médio océanique	+0.11 ± 0.01	Teng et al. (2013)
Chondrites	0 ± 0.01	Craddock et Dauphas (2011)
Terre silicatée	0 à +0.05	Craddock et al. (2013)
Migmatites	+0.08 à +0.48	Telus et al. (2012)
Pegmatites	-0.08 à +0.39	Telus et al. (2012)
Granitoïdes	+0.06 à +0.31	Ex : Heimann et al. (2008); Poitrasson et Freydier (2005); Telus et al. (2012)
Grenats	-0.41 à +0.39	Ex : Beard et Johnson (2004); Steinhofel et al. (2009); Williams et al. (2005, 2009)

La composition isotopique de fer des roches ignées (c'est-à-dire à la fois des roches basaltiques océaniques ou continentales, des roches ultramafiques et des roches siliciques) est très homogène avec une valeur moyenne de +0,09±0,05‰ (2 $\sigma$ ) par rapport à l'IRMM-14 (Beard

et al., 2003a). Ces roches sont formées lors de processus magmatiques à haute température, qui diffèrent avec les processus de formation des roches sédimentaires détritiques par exemple. Cependant, en combinant les compositions isotopiques de fer des roches ignées et des roches sédimentaires détritiques, Poitrasson (2006) a pu définir la composition isotopique de la croûte terrestre supérieure à  $+0,07 \pm 0,02\text{‰}$  ( $2\sigma$ ) par rapport à l'IRMM-14. La découverte de l'homogénéité de ce réservoir que constitue la croûte continentale a permis de servir de ligne de base pour l'étude du cycle du fer dans l'environnement.

En effet, dans l'environnement les variations de compositions isotopiques du fer sont beaucoup plus importantes que celles de la croûte continentale (**Tableau 1**). Parmi les différents réservoirs identifiés dans le **tableau 1**, les formations de fer rubanés (BIFs pour « Banded Iron Formations », voir section 1.1) présentent la gamme de variation la plus large, de  $-3,5$  à  $+1,7\text{‰}$  par rapport aux roches ignées (ex. Beard et Johnson, 2004; Dauphas, 2004; Dauphas et al., 2007; Fabre et al., 2011; Frost et al., 2007; Halverson et al., 2011; Hashizume et al., 2008; Johnson et al., 2008; Li et al., 2013; Tsikos et al., 2010). Ces BIFs déposés au fond des océans entre  $-2,7$  et  $-1,9$  Ga (Konhauser et al., 2002) par précipitation du Fe réduit refléteraient le cycle biogéochimique du fer avant et après l'oxygénation de la terre.

### 3.3. Les isotopes du fer dans l'océan

Dans cette partie nous allons nous intéresser plus particulièrement à la composition isotopique du fer dans l'océan. Nous aborderons tout d'abord les compositions isotopiques des sources de fer évoquées à la **section 2.1**, puis les différents processus susceptibles de produire des fractionnements isotopiques de fer dans la colonne d'eau.

#### 3.3.1. *Sources de fer à l'océan : leur signature isotopique*

##### 3.3.1.1. Aérosols

Quelques études ont permis la mesure des compositions isotopiques de fer dans des aérosols de différentes origines, dont peu étaient des aérosols marins. En effet, la plupart des études se sont focalisées sur des aérosols continentaux. Des compositions isotopiques de fer ont été mesurées dans des aérosols en provenance de la province de Dunhuang en Chine et ont montré une gamme de variation entre  $-0,06$  et  $-0,01\text{‰}$  (Beard et al., 2003b), contrastant légèrement avec une étude plus récente montrant une moyenne de  $0,10 \pm 0,08\text{‰}$  (proche de la valeur crustale donc) au-dessus du lac Aha, dans la province de Guizhou en Chine également (Song et al., 2011). Des études sur des sols de déserts ont également montré des valeurs proches de la croûte terrestre autour de  $+0,05\text{‰}$  dans les poussières du désert Sosuvlei en Namibie (de Jong et al., 2007), ainsi qu'à  $+0,08 \pm 0,04\text{‰}$  dans des sols de désert en Chine et en Australie (Waeles et al., 2007) et à  $+0,04 \pm 0,10\text{‰}$  dans des poussières du désert de Mojave en Californie (Fantle et DePaolo, 2004). Des mesures ont également été effectuées dans des aérosols originaires d'émissions industrielles en France allant de  $0,08$  à  $0,80\text{‰}$  (Flament et al., 2008) montrant ainsi une source anthropogénique de fer lourd à l'atmosphère.

Des aérosols en milieu marin ont également été analysés. Beard et al. (2003b) ont trouvé des  $\delta^{56}\text{Fe}$  allant de  $0$  à  $+0,21\text{‰}$  sur le site coréen de Kosan. Waeles et al. (2007) ont mesuré en

moyenne un  $\delta^{56}\text{Fe}$  à  $+0,04\pm 0,09\%$  dans l'Atlantique Nord-Est et au niveau de l'île de la Barbade, ainsi qu'un  $\delta^{56}\text{Fe}$  de  $+0,13\pm 0,18\%$  après dissolution des aérosols. Labatut et al. (2014) ont mesuré des  $\delta^{56}\text{Fe}$  dans des aérosols prélevés au large de la Papouasie-Nouvelle-Guinée en milieu marin entre  $+0,27\pm 0,15\%$  et  $0,38\pm 0,08\%$ . Lors d'un transect sur l'Atlantique Nord, Conway et John (2014) ont déterminé une composition isotopique de fer très lourde qui serait en relation avec la dissolution des aérosols originaires du Sahara entre  $+0,61$  et  $+0,75\%$ . Enfin Mead et al. (2013) ont mesuré des  $\delta^{56}\text{Fe}$  sur la fraction fine ( $< 2.5\mu\text{m}$ ) et sur la fraction grossière ( $> 2.5\mu\text{m}$ ) d'aérosols au niveau des Bermudes. Ils ont observé que la composition isotopique de la fraction grossière ne variait pas au cours de l'année avec une valeur moyenne de  $0,10\pm 0,11\%$  donc autour de la valeur crustale, et que la composition isotopique de la fraction fine était en moyenne de  $0,08\%$  lors de la saison saharienne (dépôts importants d'aérosols en provenance du Sahara), et qu'elle était en moyenne de  $-0,10\%$  tout le reste de l'année (pouvant même descendre jusqu'à  $-0,46\%$ ). Ils suspectent donc une source de fer léger à environ  $-0,5\%$  qu'ils attribueraient à la combustion de la biomasse provenant d'Amérique du Sud.

Globalement, toutes les compositions isotopiques de fer mesurées dans les aérosols se déposant en milieu marin sont positives entre  $+0,0\%$  et  $+0,40\%$ . Nous prendrons donc ces valeurs comme références pour la signature isotopique des aérosols pouvant se déposer à la surface de l'océan austral. Cependant, il faudra noter qu'en fonction de l'abondance des apports atmosphériques et d'un fractionnement isotopique au cours de leur dissolution, cette composition isotopique peut s'alourdir entre  $+0,13$  et  $+0,80\%$ .

#### 3.3.1.2. Rivières

Beaucoup de rivières ont été échantillonnées afin de mesurer leur composition isotopique de fer (à la fois sur la fraction dissoute, la fraction particulaire, et sur la fraction totale *i.e.* non-filtrée). Des mesures effectuées sur le fleuve Amazone ainsi que ses affluents ont montré des  $\delta^{56}\text{PFe}$  (c'est-à-dire le  $\delta^{56}\text{Fe}$  mesuré sur la fraction particulaire) entre 0 et  $+0,15\%$ , soit proche de la valeur crustale sur des eaux pauvres en matières organiques (donc riches en matériel détritique d'origine crustal), tandis que sur des eaux riches en matière organique (par exemple le rio Negro, affluent de l'Amazone, dont les sources principales de fer sont les podzols tropicaux où des réactions redox ont lieu à l'interface eau-sols) le  $\delta^{56}\text{PFe}$  variait entre  $-0,82$  et  $-0,34\%$  (dos Santos Pinheiro et al., 2014). Une étude portant sur le fer total de l'Amazone et de ses affluents (c'est-à-dire dissous + particulaire) a montré une tendance similaire quoique de plus faible amplitude avec des  $\delta^{56}\text{TFe}$  ( $\delta^{56}\text{Fe}$  mesuré sur la fraction totale non filtrée) entre  $-0,14$  et  $+0,12\%$ , avec des valeurs négatives pour les rivières riches en matière organique, et des valeurs positives (et donc crustales ici) pour les rivières pauvres en matière organique (Poitrasson et al., 2014).

Sur des rivières d'Amérique du Nord, le  $\delta^{56}\text{TFe}$  a été mesuré entre  $-0,78$  et  $+0,13\%$ , dont les valeurs proches de  $0\%$  ont été mesurées dans des rivières avec beaucoup de matières en suspension (MES), à l'inverse des valeurs plus négatives de  $\delta^{56}\text{TFe}$  qui ont été mesurées dans des rivières avec peu de MES (Fantle et DePaolo, 2004). Ces mesures confirmaient alors les résultats d'une précédente étude focalisée sur les MES des rivières d'Amérique du Nord riches en particules ayant des  $\delta^{56}\text{PFe}$  variant entre  $-0,04$  et  $+0,20\%$  (Beard et al., 2003b). Les



MES des rivières boréales, montrent une gamme de variation en composition isotopique de fer  $\delta^{56}\text{PFe}$  de  $-0,13$  à  $+0,31\text{‰}$ , où les colloïdes de type Fe-C (*i.e.* du fer complexé à de la matière organique) étaient enrichis en isotopes légers, et où les colloïdes de type oxyhydroxydes de Fer étaient enrichis en isotopes lourds (Ingri et al., 2006). Des filtrations en cascade ont également été réalisées sur des eaux de rivières boréales et ont montré une gamme de variation de  $+0,27$  (préfiltration à  $100\mu\text{m}$ ) à  $+2,79\pm 0,10\text{‰}$  (ultrafiltration à  $10\text{kDa}$ ) dans des eaux riches en matière organique, et de  $-0,02\pm 0,20\text{‰}$  (préfiltration à  $100\mu\text{m}$ ) à  $+0,80\pm 0,20\text{‰}$  (ultrafiltration à  $10\text{kDa}$ ) dans des eaux pauvres en matière organique (Ilina et al., 2013).

Des études portant sur des estuaires ont également été réalisées afin de caractériser l'évolution de la composition isotopique de fer le long du gradient de salinité. Dans l'estuaire de la rivière Scheldt (Belgique), la valeur  $\delta^{56}\text{DFe}$  à salinité 0 était de  $-0,6\text{‰}$  et montrait une gamme de variation entre  $-1,2\text{‰}$  (soit en relation avec la floculation, à une salinité de 12 donc au milieu de l'estuaire, soit en raison d'une décharge d'eau souterraine, voir ci-après) et  $+0,10\text{‰}$  (pour une salinité de 25, donc en fin d'estuaire), alors que les valeurs de  $\delta^{56}\text{PFe}$  étaient moins variables entre  $-0,4$  et environ  $+0,1\text{‰}$  (de Jong et al., 2007). Une autre étude portant sur l'estuaire de la North River (Massachusetts, USA) a montré des valeurs de  $\delta^{56}\text{DFe}$  ( $\delta^{56}\text{Fe}$  de la fraction dissoute) plutôt positives entre  $+0,37$  et  $+0,51\text{‰}$ , et des valeurs de  $\delta^{56}\text{PFe}$  entre  $-0,09\text{‰}$  (quand il n'y a pas du tout de floculation) et  $+0,15\text{‰}$  (lors du maximum de floculation dans l'estuaire). Certains auteurs se sont également intéressés aux estuaires souterrains, où des valeurs de  $\delta^{56}\text{DFe}$  entre  $-1,3$  et  $+0,3\text{‰}$  ont été mesurées dans des eaux porales de sédiments anoxiques (Rouxel et al., 2008b) dans la baie de Waquoit (Massachusetts, USA) par exemple. Dans cette même étude, le mélange entre les eaux oxygénées marines et les eaux porales anoxiques des sédiments conduisent à la précipitation d'oxydes de fer engendrant un très fort fractionnement isotopique entre le fer particulaire et le fer dissous avec une valeur de  $\delta^{56}\text{DFe}$  entre  $-2$  et  $-4,91\text{‰}$ . Une autre étude portant sur l'estuaire souterrain du lagon de la rivière Indian (Floride, USA) a montré des valeurs de  $\delta^{56}\text{DFe}$  entre  $-1,16$  et  $+0,20\text{‰}$  (Roy et al., 2012). Sur ces deux dernières études, ce sont les conditions redox des sédiments dans l'estuaire qui déterminent la composition isotopique des eaux porales.

Enfin, une étude récente portant sur la Seine (France), a montré que les rivières pouvaient avoir une composition isotopique de fer dissous modifiée en raison d'apports anthropiques (Chen et al., 2014), avec des valeurs de  $\delta^{56}\text{PFe}$  entre  $-0,05$  et  $+0,09\text{‰}$  et de  $\delta^{56}\text{DFe}$  entre  $-0,60\text{‰}$  et  $+0,06\text{‰}$ . Dans la fraction dissoute, l'enrichissement en isotopes légers serait attribué à une source anthropique difficilement identifiable (eau provenant des égouts, du ruissellement des toits ou des routes, ou bien des eaux usées), tandis que les valeurs positives représenteraient le bruit de fond crustal.

Au final, la signature isotopique du DFe de la source fluviale à l'océan serait principalement autour de la valeur de la croûte continentale entre 0 et  $+0,15\text{‰}$ . Cependant dans des conditions très particulières (conditions redox, floculation, précipitation d'oxydes de fer) la composition isotopique du fer dans les rivières et les estuaires peut varier entre  $-5$  et  $+0,5\text{‰}$  (en  $\delta^{56}\text{DFe}$ ), et entre  $-0,8$  et  $+0,30\text{‰}$  (en  $\delta^{56}\text{PFe}$ ). Ces larges variations de compositions isotopiques n'ont pour le moment été observées qu'à l'intérieur des estuaires et dans certains sédiments

fluviaux – donc extérieurs à l’océan-, et ne semblent donc impacter que très localement la composition isotopique du fer.

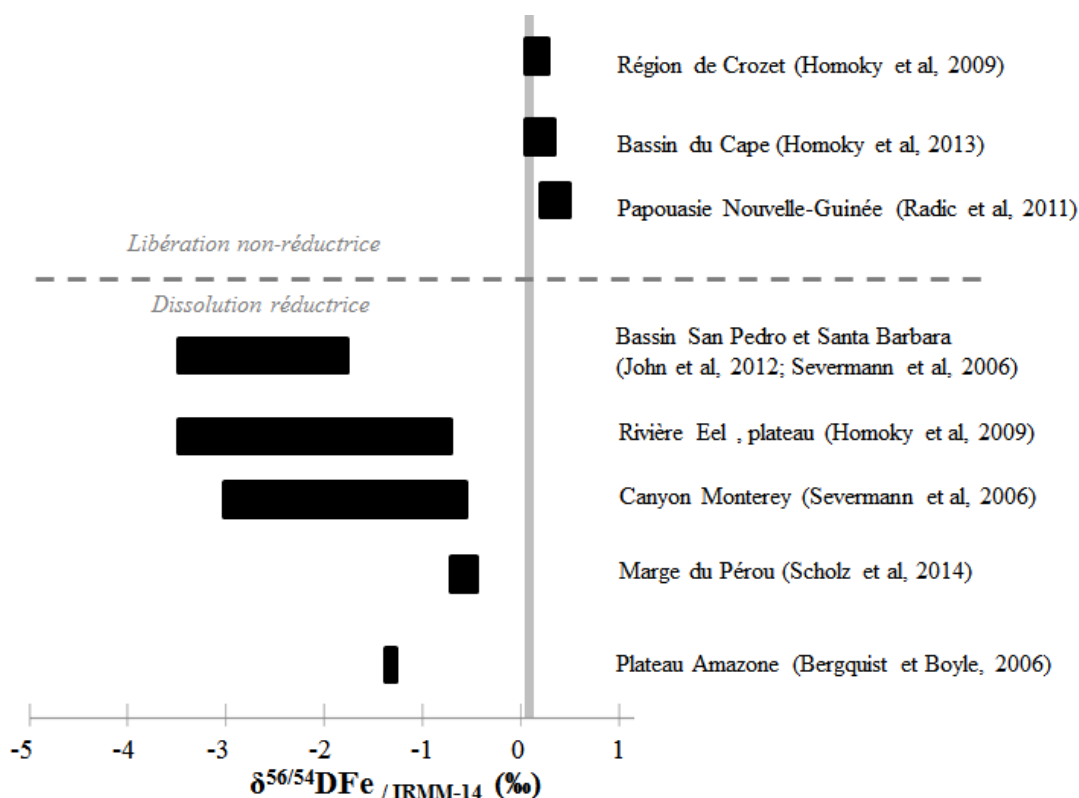
### 3.3.1.3. Hydrothermalisme

La composition isotopique du fer a été mesurée dans les fluides hydrothermaux des dorsales médio-océaniques. Les premières mesures au sein du fluide hydrothermal lui-même ont montré une gamme de variation en  $\delta^{56}\text{DFe}$  entre -0,13 et -0,60‰ (par rapport à l’IRMM-14) au niveau de la ride de Juan de Fuca (au large de Seattle, USA) (Sharma et al., 2001), et ont été confirmé peu de temps après par de nouvelles mesures entre -0,12 et -0,45‰ dans des fluides hydrothermaux de dorsales médio-océaniques du Pacifique Est et de l’Atlantique (Beard et al., 2003b). Le fer particulaire à l’intérieur du panache hydrothermal a également été mesuré à -0,09‰ (au début du panache, en  $\delta^{56}\text{PFe}$ ), et un enrichissement en isotopes lourds a été détecté plus loin dans le panache avec des valeurs de  $\delta^{56}\text{PFe}$  entre +0,24 et +1,29‰, correspondant avec l’oxydation du Fe(II) aqueux en Fe(III) aqueux, tandis que le fluide initial était mesuré à -0,14‰ en  $\delta^{56}\text{DFe}$  (Severmann et al., 2004). Par ailleurs, la composition isotopique du panache serait stable une fois que tout le Fe(II) est oxydé (Severmann et al., 2004). La précipitation de la chalcopirite ( $\text{CuFeS}_2$ ) à l’intérieur de la cheminée hydrothermale mène à des valeurs de  $\delta^{56}\text{PFe}$  entre 0,11 et -0,33‰ (Rouxel et al., 2008a). De plus, un fractionnement isotopique entre -0,91 et -2‰ a constamment été observé entre la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) qui précipite dans la cheminée et le fluide initial, dont les valeurs en  $\delta^{56}\text{DFe}$  entre -0,25 et -0,67‰ confirmaient également les précédentes mesures de composition isotopique de fer dans les fluides hydrothermaux initiaux (Rouxel et al., 2008a). Le DFe à l’intérieur des panaches hydrothermaux serait donc enrichi en isotopes lourds par rapport à la composition isotopique du fluide hydrothermal initial lorsque des sulfures de fer précipitent, et enrichi en isotopes légers lorsque de la précipitation d’oxydes de fer se produit (Bennett et al., 2009; Rouxel et al., 2014). Le  $\delta^{56}\text{DFe}$  dans un panache hydrothermal dépendrait donc de la composition isotopique des fluides initiaux mais également du type de minéral qui précipite. Plus récemment, une nouvelle étude a présenté les premiers résultats de composition isotopique de fer dissous issu d’un panache hydrothermal dans l’océan Atlantique Nord, avec une valeur en  $\delta^{56}\text{DFe}$  mesurée à  $-1,35 \pm 0,03$ ‰ ( $2\sigma$ , Conway et John, 2014). En supposant que la composition isotopique des fluides hydrothermaux initiaux (c’est-à-dire dans la cheminée hydrothermale) serait comprise entre -0,13 et -0,67‰ en  $\delta^{56}\text{DFe}$  et entre -0,09 et +1,29‰ en  $\delta^{56}\text{PFe}$ , la valeur mesurée à  $-1,35 \pm 0,03$ ‰ résulterait de la précipitation préférentielle d’oxydes de fer à l’intérieur du panache hydrothermal.

### 3.3.1.4. Sédiments

L’apport de fer à l’océan depuis les sédiments des marges continentales par dissolution réductrice du fer (détaillé à la section 2.2.1.2) est caractérisé par une signature isotopique légère en  $\delta^{56}\text{DFe}$  (**Figure 12**). La majeure partie des mesures a été effectuée sur la marge continentale de la Californie (USA). Au niveau du canyon Monterey et du bassin de Santa Barbara, où les sédiments présentent des conditions réductrices, des  $\delta^{56}\text{DFe}$  dans les eaux porales proches de la surface des sédiments ainsi que dans l’eau de mer au-dessus des sédiments ont été mesurés entre -3,45 et -1,73‰ (Seth G. John et al., 2012; Severmann et al., 2006). Sur le plateau continental de la rivière Eel, on retrouve des  $\delta^{56}\text{DFe}$  jusqu’à -3,40‰ proche de l’interface

eau/sédiment (Homoky et al., 2009). Dans le bassin de San Pedro des valeurs de  $\delta^{56}\text{DFe}$  à  $-1,82\text{‰}$  ont également été mesurées (Seth G. John et al., 2012), et des mesures effectuées dans des chambres benthique (c'est-à-dire au-dessus du sédiment) ont également montré des valeurs négatives de  $\delta^{56}\text{DFe}$  jusqu'à  $-2,6\text{‰}$  (Severmann et al., 2010). Dans les eaux porales du plateau de l'Amazonie, une valeur de  $\delta^{56}\text{DFe}$  de  $-1,27\text{‰}$  révélerait la réduction microbienne de la phase Fe(III) solide (Bergquist et Boyle, 2006), tandis qu'une valeur plus lourde de  $\delta^{56}\text{DFe}$  à  $-0,53\pm 0,15\text{‰}$  (Scholz et al., 2014) a été proposée comme source de fer réduit depuis les sédiments de la marge du Pérou, au sein d'une zone de minimum d'oxygène (OMZ). Toutes ces études mettent en évidence que la dissolution réductrice des sédiments libère du Fe enrichi en isotopes légers. Ces signatures isotopiques légères ont été attribuées à un fractionnement isotopique durant la diagénèse précoce au sein des sédiments réducteurs.



**Figure 12.** Compositions isotopiques de fer dissous dans les eaux porales de sédiments de différentes régions océaniques.

Cependant un autre processus libérant du fer depuis les sédiments mais ne suivant pas de réduction du fer (**Figure 12**) a été identifié en Papouasie-Nouvelle-Guinée avec une composition isotopique  $\delta^{56}\text{DFe}$  plus lourde que la valeur crustale à  $+0,37\pm 0,15\text{‰}$ , mais également plus lourde que celle mesurée sur le fer particulaire avec un facteur de fractionnement  $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe-PFe}}$  entre le DFe et le PFe de  $+0,20\pm 0,11\text{‰}$  (Radic et al., 2011). Ce processus a tout d'abord été appelé « dissolution non-réductrice » (NRD) de fer dissous depuis les particules (Radic et al., 2011), mais a récemment été renommé « libération non réductrice » de fer dissous depuis les particules étant donné que le processus peut être une dissolution, mais également une désorption de fer depuis les particules (Labatut et al., 2014). Cette signature isotopique plutôt lourde dans la fraction dissoute a également été retrouvée dans les sédiments

du Cape Basin (Afrique du Sud) avec une valeur de  $\delta^{56}\text{DFe}$  caractérisant cette libération non réductrice de fer depuis les sédiments à environ  $+0,22\pm 0,18\%$  (Homoky et al., 2013), ainsi que dans la région de Crozet avec des valeurs de  $\delta^{56}\text{DFe}$  entre  $-0,01$  et  $+0,12\%$  (Homoky et al., 2009).

Nous pouvons donc définir deux gammes de compositions isotopiques pour la source sédimentaire : La dissolution réductrice des sédiments (DIR) amènerait du DFe léger à l'océan avec un  $\delta^{56}\text{DFe}$  entre  $-3,45$  et  $-0,53\%$ , tandis que la libération non réductrice du fer amènerait du DFe plus lourd à l'océan avec un  $\delta^{56}\text{DFe}$  entre  $+0,04$  et  $+0,52\%$  (**Figure 12**).

### 3.3.2. Compositions isotopiques du fer dans l'océan

A l'heure actuelle, la mesure des compositions isotopiques du fer dans l'océan est en plein essor, et plusieurs études dans diverses régions océaniques commencent à fournir les données nécessaires à notre compréhension du cycle du fer dans l'océan.

Les premières mesures sur des échantillons d'eau de mer ont été réalisées en environnements côtiers en mer du Nord et montrent des variations de compositions isotopiques en fer dissous  $\delta^{56}\text{DFe}$  entre  $-0,3$  et  $+0,16\%$ , et en fer particulaire  $\delta^{56}\text{PFe}$  entre  $-0,06$  et  $+0,06\%$  environ (de Jong et al., 2007). Cependant, le protocole expérimental utilisé ne permettait pas la mesure des compositions isotopiques du fer à des concentrations inférieures à  $2 \text{ nmol.L}^{-1}$  alors que les concentrations de fer dans l'océan ouvert (c'est-à-dire non côtier) sont généralement inférieures à  $1 \text{ nmol.L}^{-1}$ . Dans les bassins de San Pedro et de Santa Barbara, les mesures de John et al. (2012) avaient également été effectuées en milieu côtier (voir section 3.3.1.4) avec des  $\delta^{56}\text{DFe}$  jusqu'à  $-3,45\%$  proche des sédiments et entre  $-1$  et  $+0,01\%$  dans les échantillons de surface. En mer Baltique (relativement fermée), des données sur le fer dissous et le fer particulaire ont montré une gamme de variation entre  $-0,44$  et  $+0,28\%$  en  $\delta^{56}\text{DFe}$  et entre  $-0,61$  et  $-0,09\%$  en  $\delta^{56}\text{PFe}$  (Staubwasser et al., 2013).

Il existe actuellement 5 études en océan ouvert où des compositions isotopiques de fer ont été mesurées avec des concentrations inférieures à  $1 \text{ nmol.L}^{-1}$ . Les premières mesures ont été réalisées au large de l'Afrique du Sud, avec des  $\delta^{56}\text{DFe}$  entre  $-0,13$  et  $+0,21\%$  (Lacan et al., 2008) où un lien a été établi entre les compositions isotopiques de fer et les masses d'eau contenant ce fer. La masse d'eau profonde circumpolaire supérieure UCDW (pour Upper Circumpolar Deep Water) porte le signal isotopique le plus négatif, tandis que l'eau antarctique de fond AABW (pour Antarctic Bottom Water) présente le signal isotopique le plus positif. Dans l'océan Pacifique, au large de la Papouasie-Nouvelle-Guinée, les compositions isotopiques en fer dissous  $\delta^{56}\text{DFe}$  varient entre  $+0,01$  et  $+0,58\%$  et en fer particulaire  $\delta^{56}\text{PFe}$  entre  $-0,02$  et  $+0,46\%$  (Radic et al., 2011). C'est lors de cette étude qu'a été identifié un processus d'apport de fer par les sédiments jusque-là ignoré via la libération réductrice du fer dissous depuis les particules (voir section 3.3.1.4). Dans l'océan Atlantique, au niveau de la station BATS proche des Bermudes, les compositions isotopiques de fer dissous  $\delta^{56}\text{DFe}$  varient entre  $+0,30$  et  $+0,71\%$  (Conway et al., 2013; John et Adkins, 2012). Enfin, très récemment une section complète sur l'Atlantique Nord a apporté de nouvelles valeurs de  $\delta^{56}\text{DFe}$  entre  $-1,35$  et  $+0,08\%$  (Conway et John, 2014), où une estimation des contributions des différentes sources de fer est proposée, notamment à l'aide des compositions isotopiques. La valeur la plus négative

de -1,35‰ a été mesurée au sein d'un panache hydrothermal, tandis que la valeur la plus positive de +0,80‰ était attribuée à la dissolution des aérosols sahariens dans l'eau de mer de surface, bien qu'elle puisse également être mise en relation avec l'assimilation biologique (échantillon à environ 30m de profondeur dans le maximum de fluorescence). Lors de cette étude, la libération de fer réducteur sur la marge africaine ainsi que la libération non-réductrice de fer depuis la marge canadienne ont pu être suggérées grâce aux compositions isotopiques de fer.

Avec ces dernières études, il est désormais confirmé que la composition isotopique du fer apporte des informations uniques sur le cycle du fer que les concentrations seules ne permettraient pas d'obtenir (par exemple : depuis les sédiments : dissolution réductrice du fer vs libération non réductrice, hydrothermalisme : précipitation d'oxydes vs précipitation de sulfures). Néanmoins, l'océan est un milieu où la biologie a une très grande importance et où des facteurs biotiques comme abiotiques sont susceptibles de modifier la composition isotopique du fer dans la colonne d'eau.

### 3.3.3. *Processus fractionnant les isotopes du fer dans la colonne d'eau*

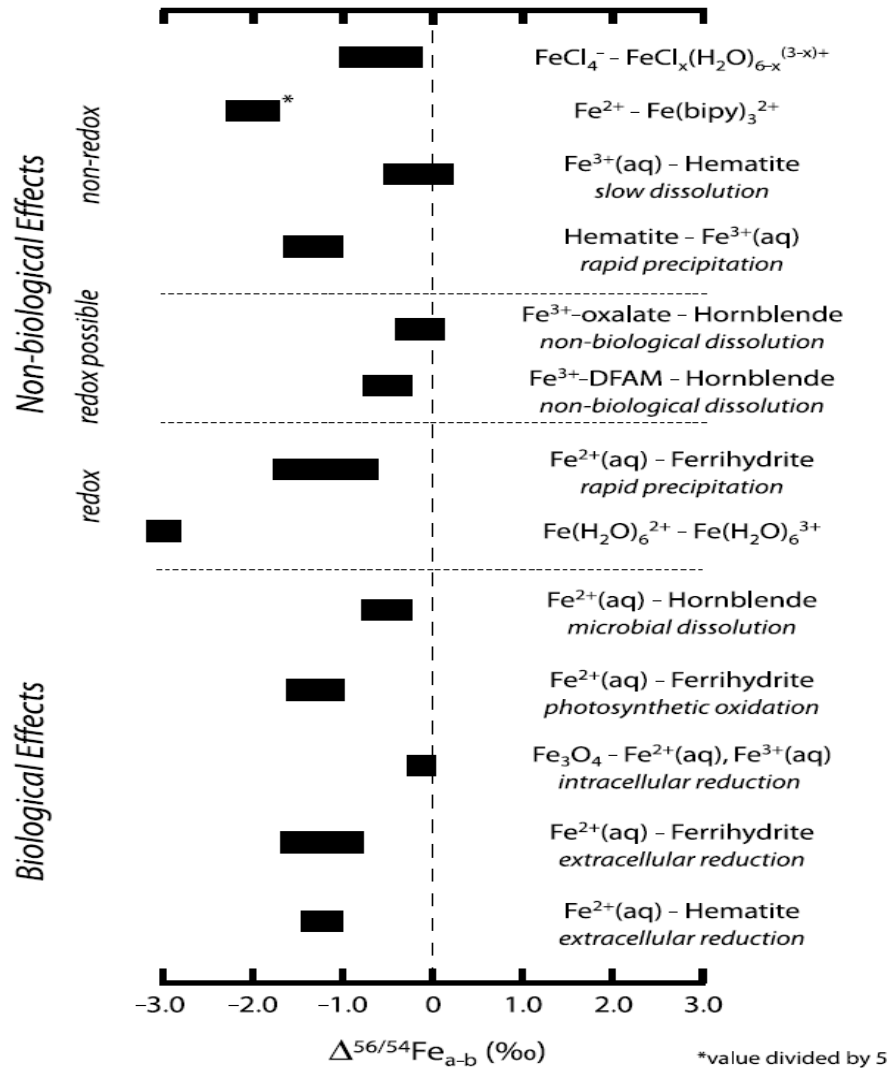
Nous allons voir maintenant quels sont les processus susceptibles de modifier la composition isotopique du fer dans la colonne d'eau de l'océan et définir les fractionnements isotopiques qui ont été détectés à l'heure actuelle. Ces processus peuvent être d'origine biologique ou abiotique.

La plupart des processus fractionnant les isotopes du fer ont été détectés au cours de mesures expérimentales *in vitro* qui ne reflètent pas forcément ce qui se passe à l'intérieur de l'océan. En effet, les conditions naturelles en milieu océanique sont très difficiles à reproduire en laboratoire et plusieurs processus peuvent se produire en même temps, rendant donc la quantification des facteurs de fractionnement plus difficile (une composition isotopique donnée étant souvent le résultat de plusieurs fractionnements isotopiques simultanés). Cependant il est nécessaire de mener ce genre d'études afin de comprendre ces processus individuellement dans un premier temps.

**Tableau 2.** Compilation de facteurs de fractionnement des isotopes du fer entre différentes espèces dans des systèmes abiotiques et biologiques. Dauphas et Rouxel, (2006).

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

Dans le **tableau 2**, une compilation de plusieurs facteurs de fractionnement entre différentes espèces de fer dans des systèmes abiotiques et biologiques est présentée (Dauphas et Rouxel, 2006). Parmi les réactions qui génèrent les plus forts facteurs de fractionnements isotopiques, la réaction d'oxydation du Fe(II) en Fe(III) dans la phase aqueuse génère un  $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe(II)aq-Fe(III)aq}}$  d'environ -3‰ (**Figure 13**, Anbar, 2004; Anbar et al., 2005) ainsi que la réduction bactérienne du fer (DIR) avec un  $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe(II)aq-Fe(III)s}}$  entre -2,6 et -1,3‰. Ces deux processus ont donc tendance à alléger le Fe(II) en phase dissoute et à alourdir le Fe(III) en phase particulaire. Le processus de sorption du Fe(II) sur la surface de la goethite a également été étudié avec un facteur de fractionnement cinétique allant de -2,19 à -0,96‰ entre la phase dissoute et la fraction adsorbée (Beard et al., 2010; Wiederhold et al., 2006), tandis que le fractionnement isotopique à l'équilibre (en fin de réaction) montrait un alourdissement de la fraction dissoute de +0,5‰ (Wiederhold et al., 2006). Enfin des processus de dissolution/précipitation de fer depuis différents minéraux ont montré des facteurs de fractionnement entre -3,11 et -0,33‰, donc un enrichissement en isotopes légers dans la phase dissoute systématiquement (Balci et al., 2006; Friedrich et al., 2014; Kappler et al., 2010; Percak-Dennett et al., 2011; Wu et al., 2011).



**Figure 13.** Facteur de fractionnements isotopiques engendrés par différents processus biologiques et abiotiques entre différentes espèces de fer. Anbar (2004).

Tous les facteurs de fractionnement présentés dans le **tableau 2** et la **figure 13** ont été déterminés expérimentalement, mais certains processus étudiés *in situ* ont également permis de déterminer des facteurs de fractionnement à l'intérieur même de la colonne d'eau, concernant notamment l'assimilation biologique du fer par le phytoplancton. Même s'il est difficile d'évaluer quantitativement ces facteurs de fractionnement en raison des incertitudes concernant la prédominance du processus étudié, certaines tendances ont été observées.

Au large de l'Afrique du Sud, Lacan et al. (2008) proposent que le fractionnement isotopique engendré par l'assimilation biologique de fer dissous dans l'eau de mer par le phytoplancton ( $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Phyto-Eau de mer}}$ ) devrait être compris entre  $-0,32\text{‰}$  et  $+0,32\text{‰}$ . Cette hypothèse semble être confirmée par une étude au large de la Papouasie-Nouvelle-Guinée où le  $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Phyto-Eau de mer}}$  est estimé entre  $-0,25 \pm 0,10\text{‰}$  et  $-0,13 \pm 0,11\text{‰}$ , suggérant ainsi une assimilation de fer léger par le phytoplancton, qui engendre alors un enrichissement en isotopes lourds du fer dans la phase dissoute de l'eau de mer (Radic et al., 2011). Ce fractionnement

isotopique pourrait correspondre à celui observé lors de l'assimilation du fer par les plantes supérieures de stratégie 1, c'est-à-dire où le Fe(III) est tout d'abord réduit en Fe(II) dans le médium avant d'être assimilé dans les cellules (Guelke and von Blanckenburg, 2007). Selon une étude *in vitro*, il pourrait également correspondre à la réduction du Fe adsorbé à la surface des cellules phytoplanctoniques qui favoriserait l'assimilation des isotopes légers du fer par le phytoplancton, tandis que le médium serait enrichi en isotopes lourds (John et al., 2012). Dans cette même étude, la photoréduction du Fe(III) en Fe(II) dans le médium favoriserait l'assimilation d'isotopes lourds du fer par le phytoplancton.

Les variations de compositions isotopiques observées dans le zooplancton pourraient être dues au régime alimentaire de ces derniers (différentes variétés de phytoplancton consommé) selon une récente étude, où des dents de mollusques invertébrés se nourrissant d'algues rouges présentent une composition isotopique de fer  $\delta^{56}\text{PFe}$  de  $-0,65 \pm 0,25\%$  tandis que les dents d'une espèce différente de ce mollusque se nourrissant d'algues vertes montrent des valeurs plus négative de  $\delta^{56}\text{PFe}$  à environ  $-1,47 \pm 0,98\%$  (Emmanuel et al., 2014). Nous pouvons donc supposer que la composition isotopique du phytoplancton peut dépendre du type de phytoplancton échantillonné, avec ici par exemple une différence de  $\delta^{56}\text{PFe}$  entre les algues rouge et les algues vertes d'environ  $0,8\%$  (en supposant un fractionnement isotopique identique lors du métabolisme du fer de ces 2 espèces).

En surface de la colonne d'eau, Conway et John (2014) ont suggéré que la dissolution des aérosols dans l'eau de mer pouvait entraîner un fractionnement isotopique entre les particules atmosphériques et la fraction dissoute dans l'eau de mer avec un  $\Delta^{56}\text{Fe}$  entre  $+0,3$  et  $+0,7\%$ . Cependant aucune étude à l'heure actuelle n'a réalisé une expérience donnant lieu à un tel fractionnement isotopique lors de la dissolution d'aérosols.

Enfin, une étude en mer Baltique a montré que la précipitation d'oxyhydroxydes de Fer entraîne un enrichissement en isotopes lourds dans la fraction dissoute et un enrichissement en isotopes légers dans la fraction particulaire (Staubwasser et al., 2013). Ce résultat est à l'opposé des valeurs déterminées expérimentalement ci-dessus. Il pourrait être dû au fait que le fractionnement isotopique est d'ordre cinétique alors que les précédentes études quantifiaient un facteur de fractionnement isotopique à l'équilibre. Il est donc nécessaire de coupler les études expérimentales avec des études de terrain.

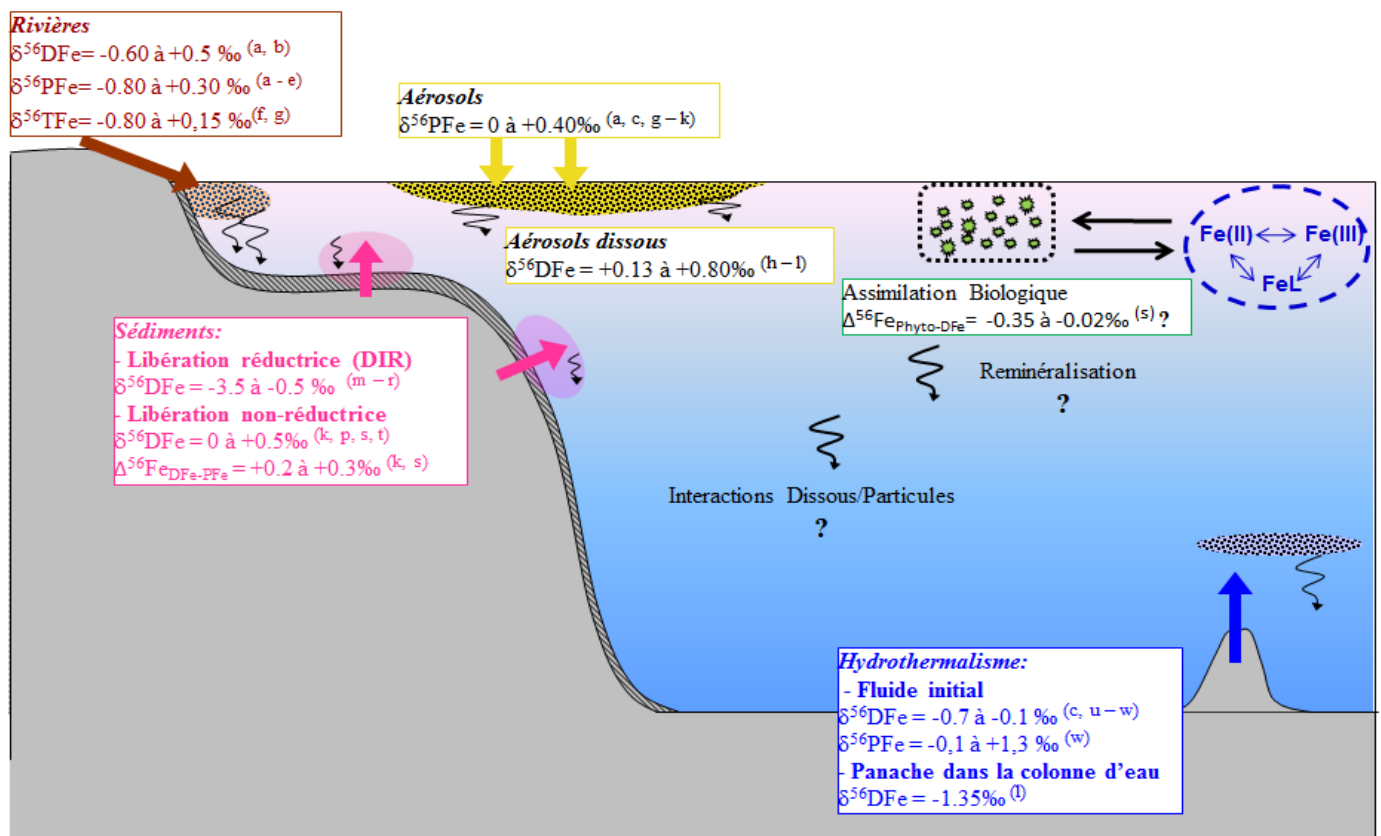
#### 3.3.4. Synthèse sur les compositions isotopiques du fer dans l'océan

Les compositions isotopiques du fer dans la fraction dissoute, particulaire et totale (DFe, PFe et TFe) des sources de fer (aérosols, rivières, sédiments et hydrothermalisme) ainsi que les fractionnements isotopiques liés à l'assimilation biologique et à la dissolution des aérosols sont représentées sur la **figure 14**.

Ces dernières années, beaucoup d'études ont permis de mieux contraindre le cycle du fer dans l'océan grâce notamment aux isotopes du fer. Cependant, beaucoup de variations isotopiques sont observées en fonction de la zone océanique étudiée, et certaines sources ont besoin d'être mieux contraintes isotopiquement. Les aérosols, par exemple, semblent avoir une composition isotopique plus lourde que ce qui était suggéré auparavant, à savoir une



composition isotopique crustale. Les rivières montrent également d'importantes variations selon la localisation et le régime de la rivière considérée. La source hydrothermale (c'est-à-dire dans le panache de la colonne d'eau) pourrait avoir une signature isotopique plus légère que celle des fluides initiaux, et variable en fonction du type de minéral qui précipite dans le panache. La source sédimentaire, quant à elle, semble la mieux contrainte avec deux processus de libération distincts amenant des compositions isotopiques différentes. Par ailleurs, les apports sédimentaires étant majeurs dans l'océan austral, cette source-là sera intéressante à identifier grâce aux isotopes.



**Figure 14.** Compositions isotopiques des sources de fer à l'océan ainsi que de certains processus à l'intérieur de la colonne d'eau. DFe, PFe et TFe représentent respectivement la fraction dissoute, particulaire et totale du fer. a : De Jong et al. (2007); b : Chen et al. (2014); c : Beard et al. (2003b); d : Ingri et al. (2006); e : Dos Santos Pinheiro et al. (2014); f : Poitrasson et al. (2014); g : Fantle et DePaolo (2004); h : Waelles et al. (2007); i : Song et al. (2011); j : Mead et al. (2013); k : Labatut et al. (2014); l : Conway et John (2014); m : John et al. (2012); n : Severmann et al. (2006); o : Severmann et al. (2010); p : Homoky et al. (2009); q : Bergquist et Boyle (2006); r : Scholz et al. (2014); s : Radic et al. (2014); t : Homoky et al. (2013); u : Sharma et al. (2001); v : Severmann et al. (2004); w : Rouxel et al. (2008a).

Enfin, les estimations des facteurs de fractionnements isotopiques associés à l'assimilation biologique sont encore trop peu nombreuses pour pouvoir être généralisées, et plusieurs processus susceptibles de fractionner les isotopes du fer à l'intérieur de la colonne d'eau n'ont pas encore été étudiés d'un point de vue isotopique (par exemple la reminéralisation et plus généralement les interactions entre DFe et PFe au sein de la colonne d'eau).

#### 4. Plan et objectifs de la thèse

Nous avons pu voir lors de cette introduction que les études sur les isotopes du fer se sont largement développées ces dernières années, notamment grâce à l'avènement des spectromètres de masse à multi collection. Cependant de nombreuses inconnues demeurent concernant les signatures isotopiques du fer dans l'océan, ainsi que sur les fractionnements isotopiques générés par des processus internes à la colonne d'eau.

Les compositions isotopiques des sources peuvent permettre l'identification de celles-ci dans la colonne d'eau lorsque les échantillons sont prélevés près des sources. Les isotopes du fer peuvent nous permettre notamment de faire la différence entre une source sédimentaire liée à la réduction du fer et une source sédimentaire où la libération du fer se fait sans suivre de réduction.

L'objectif de ma thèse a tout d'abord été d'obtenir de nouvelles données de compositions isotopiques du fer dans l'océan ouvert. Pour cela il me fallait améliorer les protocoles en vigueur afin d'augmenter le rendement nombre d'échantillons/temps des manipulations. Puis, une fois les résultats obtenus, il m'a fallu comprendre les mécanismes sous-jacents qui généraient ces signatures isotopiques. Les signatures isotopiques observées permettent-elles de discriminer une source potentielle de fer par rapport à une autre ? Résultent-elles de fractionnements isotopiques au cours de processus comme l'assimilation biologique, la reminéralisation et les processus de sorption ? Plus généralement, peuvent-elles nous permettre de mettre en évidence des interactions entre la fraction dissoute et la fraction particulaire du fer ? En quoi ces données permettent-elles de mieux comprendre et de mieux contraindre le cycle du fer dans l'océan Austral ? En quoi cette partie de l'océan est-elle particulière pour le cycle du fer comparée à d'autres études sur d'autres zones océaniques ? Comment se comporte le fer et ses isotopes dans une zone HNLC ?

Dans cette thèse, je m'intéresserai essentiellement à l'océan Austral, à travers une section entre l'Afrique du Sud et l'Antarctique, réalisée lors de la mission Bonus-GoodHope de 2008, qui s'intègre à la fois dans le cadre de l'année polaire internationale (2007-2009) et dans le programme international GEOTRACES.

Après un second chapitre consacré aux protocoles analytiques utilisés pour mesurer les concentrations et les compositions isotopiques de fer à la fois sur la fraction dissoute et sur la fraction particulaire, je présenterais les principaux résultats obtenus ainsi que la discussion autour de ceux-ci dans un seul et même chapitre. Il concernera donc la fraction dissoute du fer ainsi que la fraction particulaire et les interactions entre ces deux fractions du fer dans l'océan Austral. Enfin, le dernier chapitre reprendra les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse ainsi que les perspectives de recherche qu'ils soulèvent.

## **CHAPITRE II : PROTOCOLES ANALYTIQUES**

<b>1. Exigences de propreté pour l'analyse du fer</b> .....	52
<b>2. Échantillonnage et filtration de l'eau de mer</b> .....	53
<b>3. Préparation des échantillons</b> .....	55
3.1. Fraction particulaire .....	55
3.2. Fraction dissoute .....	56
3.2.1. <i>Préconcentration de la fraction dissoute sur colonne NTA</i> .....	56
3.2.2. <i>Circuit d'élution.</i> .....	58
<b>4. Purification des échantillons</b> .....	59
4.1. Protocoles existants.....	59
4.2. Développement d'un protocole adapté aux échantillons d'eau de mer .....	61
4.2.1. <i>Ajustement du volume de résine.</i> .....	61
4.2.2. <i>Tests de rendement sur résine AG MP-1.</i> .....	63
<b>5. Mesures aux ICPMS : Element XR (HR-ICPMS) et Neptune (MC-ICPMS)</b> .....	66
5.1. Principe et fonctionnement des ICP-MS.....	66
5.2. Mesure des concentrations multiélémentaires à l'HR-ICP-MS .....	67
5.2.1. <i>Limites de détection et de quantification</i> .....	67
5.2.2. <i>Standards internes et externes</i> .....	68
5.2.3. <i>Précision de la mesure</i> .....	69
5.3. Mesures des compositions isotopiques du fer au Neptune (HR MC ICP-MS).....	71
5.3.1. <i>Principe et fonctionnement du Neptune</i> .....	71
5.3.2. <i>Correction du biais de masse</i> .....	74
5.3.3. <i>Validation des données</i> .....	79



## CHAPITRE II : PROTOCOLES ANALYTIQUES

Dans ce chapitre, je vous présente les protocoles et méthodes permettant la mesure des concentrations et des compositions isotopiques du fer dans l'eau de mer, à la fois dans la fraction dissoute et dans la fraction particulaire.

L'échantillonnage de l'eau de mer constitue la première étape d'un long processus de traitement de l'échantillon. Il sera tout d'abord filtré afin de séparer la fraction particulaire de la fraction dissoute. La fraction dissoute devra être préconcentrée, pendant que les filtres seront attaqués avec des acides forts jusqu'à dissolution totale des particules. Une partie des échantillons sera prélevée pour effectuer la mesure des concentrations multiélémentaires sur HR-ICPMS (spectromètre de masse haute résolution à source plasma, Element XR). Elles pourront également nous servir à déterminer la quantité de double-spike de fer à ajouter dans les échantillons. Les deux fractions seront ensuite purifiées afin d'obtenir des échantillons ne contenant idéalement plus que du fer (naturel et spiké). Ces échantillons purifiés seront alors analysés au MC ICPMS (Spectromètre de masse à source plasma équipé d'une multicollecion, Neptune) pour la détermination des compositions isotopiques du fer.

### **1. Exigences de propreté pour l'analyse du fer**

Toutes les manipulations doivent être faites dans des conditions ultra-propres, étant donné les très faibles concentrations de fer dans l'eau de mer, afin d'éviter toute contamination des échantillons. Des précautions doivent donc être prises depuis le prélèvement sur le bateau jusqu'à l'analyse finale des compositions isotopiques.

Tout d'abord, la qualité de l'air du lieu où les échantillons sont manipulés doit être contrôlée (une petite particule de rouille de moins d' $1\mu\text{g}$  pouvant contenir plus de fer que ce qui est présent naturellement dans l'échantillon). Les échantillons une fois ramenés sur terre sont manipulés en salle blanche (ISO 7, classe 10 000, c'est-à-dire environ moins de 10 000 particules inférieures à  $1\mu\text{m}$  par  $\text{m}^3$ ) et ouverts à l'intérieur d'une hotte à flux laminaire de norme ISO 4 (classe 10) de préférence ou ISO 5 (classe 100) lorsque l'échantillon est trop volumineux. À bord c'est dans un container propre équipé d'une hotte à flux laminaire de norme ISO 5 que les échantillons étaient manipulés. Ces concentrations en particules dans l'air sont atteintes grâce à la surpression d'air filtré qui alimente les salles blanches et les hottes, et sont mesurées plusieurs fois par an. Dans tous les cas, il est nécessaire de porter une blouse (équipée de capuche) et des gants lorsque l'on manipule un échantillon.

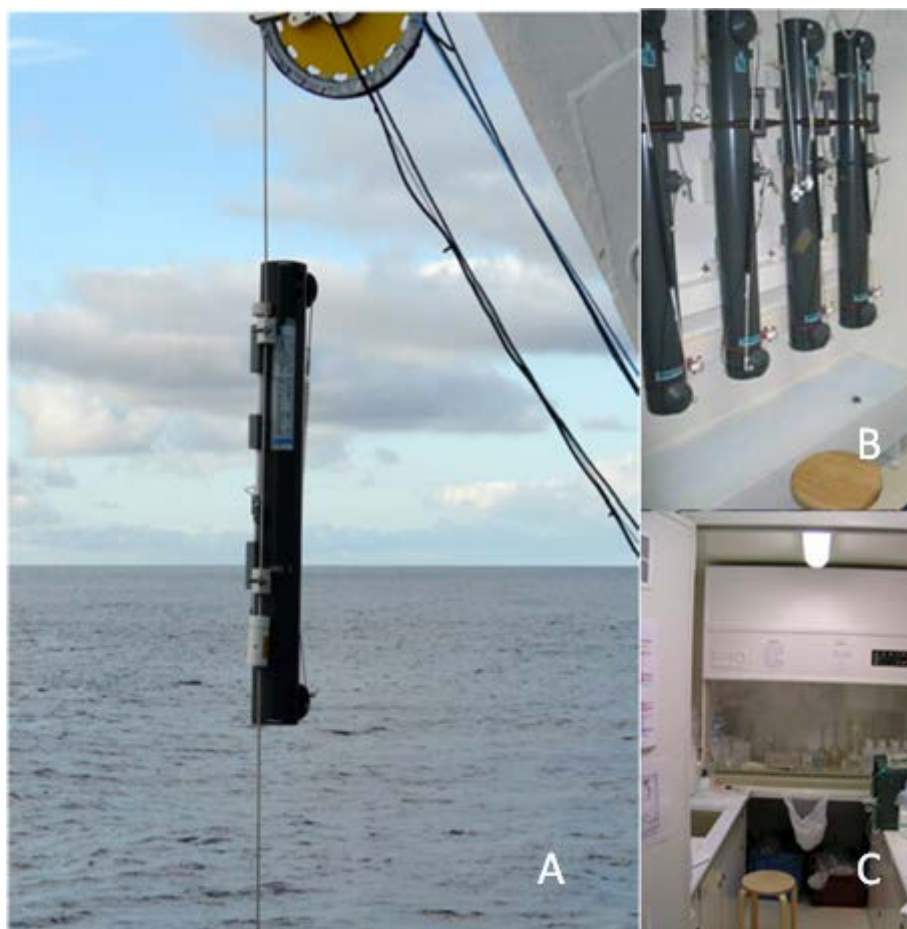
Les acides, et autres réactifs, utilisés lors du traitement d'un échantillon sont tous produits à partir de solutions que l'on distille nous-même, de solutions commerciales ultra-propres et d'eau désionisée (que l'on appellera eau mQ par la suite). L'eau mQ est conçue grâce au passage de l'eau du robinet sur un système d'obtention d'eau permutée (système Hélix) en premier lieu, puis sur le système Milli-Q millipore® afin d'obtenir une résistivité supérieure à  $18,2\text{ m}\Omega/\text{cm}$  à  $25^\circ\text{C}$  en sortie de système. Les solutions ultra-propres utilisées pour la confection des réactifs sont soit des acides bi-distillés (notés 2Q) dans la salle blanche du LEGOS, et dont les concentrations en métaux sont mesurés pour chaque bouteille avant d'être utilisés, soit des acides Suprapur commerciaux dont les concentrations en différents métaux sont fournies dans un certificat. Enfin, tous les matériaux (béchers, cônes à centrifuger, embouts de pipettes,

pinces, tuyaux...) qui sont utilisés lors du traitement d'un échantillon sont lavés trois fois à l'acide mono-distillé (noté 1Q) et rincés à l'eau mQ (3 fois avant et après lavage). Tout ce matériel est alors stocké fermé dans la boîte qui aura servi au lavage, et ne seront ouverts sous la hotte à flux laminaire que quelques minutes avant leur utilisation.

## 2. Échantillonnage et filtration de l'eau de mer

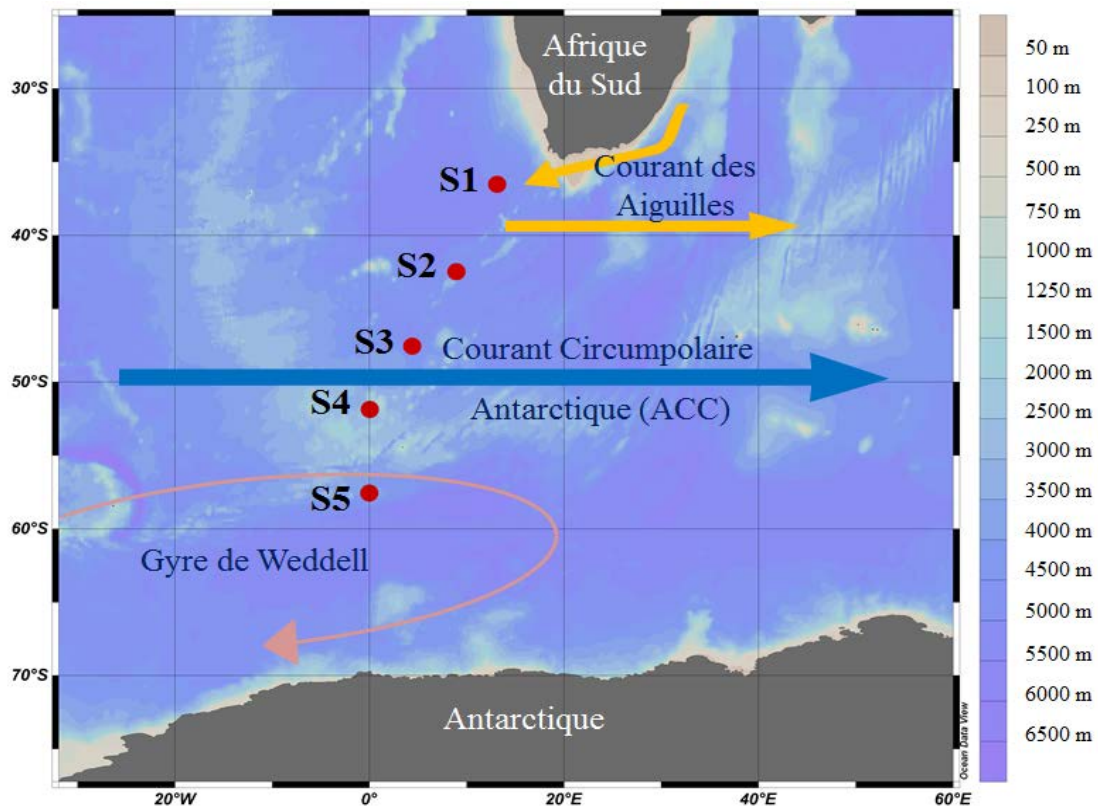
Les échantillons que nous avons analysés ont été prélevés lors de la campagne Bonus-GoodHope (notée BGH) qui s'est déroulée entre février et mars 2008 à bord du Marion Dufresne II (TAAF/IPEV) entre l'Afrique du Sud et l'Antarctique, dans la partie Atlantique de l'océan Austral (codirigée par Marie Boye et Sabrina Speich). Cette campagne s'est effectuée dans le cadre de l'Année polaire Internationale, sous l'impulsion de GEOTRACES, ICED et CASO. Elle avait notamment pour but d'étudier les distributions des éléments traces, de caractériser leurs sources et leurs puits, ainsi que les processus biogéochimiques intervenant dans leur cycle interne, ainsi que dans le cycle du carbone.

L'eau de mer a été prélevée avec des bouteilles GoFlo (12L, **Figure 15**) qui avaient été auparavant lavées à l'HCl Suprapur® (Merck) à environ 0,1M et rincées abondamment à l'eau mQ.



**Figure 15.** Bouteille GoFlo attachée au câble Kevlar sur BGH en A. Salle de prélèvement et de filtration à bord en B et hotte à flux laminaire en C dans le container propre de l'INSU.

Cinq stations ont été échantillonnées (notées S1 à S5, **figure 16**) avec environ 10 prélèvements par stations à différentes profondeurs. Dix bouteilles étaient alors montées sur un câble en Kevlar et descendues aux profondeurs souhaitées. Un messenger en Téflon® était alors envoyé pour déclencher la fermeture des bouteilles qui emprisonnaient alors l'eau de mer à la profondeur souhaitée. Ces bouteilles étaient ensuite remontées à bord et transférées directement dans le container propre.



**Figure 16.** Emplacement des stations S1 à S5 prélevées lors de la campagne BGH. Les courants principaux sont également indiqués. Les niveaux de couleurs correspondent à la bathymétrie océanique.

La filtration a été directement effectuée à bord dans le container propre (**Figure 15.B**), avec des unités de filtration en PFA (Savillex®), connectées à un tuyau PTFE et préalablement rincé avec de l'eau de l'échantillon. Ces supports ont été équipés de filtres membrane Nuclepore® de 90mm de diamètre et de porosité 0,4µm. La filtration s'est faite grâce à de l'azote filtré (0,2µm) sous pression. La fraction dissoute a été récupérée dans des cubitainers souples en LDPE (appelés cubis par la suite) de 10 ou 20L en fonction de la quantité de fer attendue et nécessaire pour l'analyse isotopique. Cette fraction dissoute a été acidifiée à bord à pH~2 avec de l'HCl 9M ultra-propre. La fraction particulaire s'est donc retrouvée sur les filtres, qui étaient pliés et stockés (sans séchage ni rinçage) dans des béciers en téflon propres (Savillex®).

Sur les 5 stations prélevées, les stations S1 et S4 avaient déjà été analysées pour la fraction dissoute et la fraction particulaire par Amandine Radic (thèse : Radic, 2011). J'ai donc effectué la préparation des échantillons, les purifications et les mesures des concentrations multiélémentaires et des compositions isotopiques (section suivante) des stations S2, S3 et S5 dans le cadre de ma thèse.

### 3. Préparation des échantillons

#### 3.1. Fraction particulaire

Afin de pouvoir analyser la fraction particulaire aux spectromètres de masse, il est nécessaire de dissoudre les particules au préalable. Pour cela, nous travaillerons sous hotte à flux laminaire afin de réaliser une attaque (ou digestion) acide totale. Nous ne serons donc pas en mesure d'estimer ni la fraction de fer particulaire réellement réactive (labile) ni celle qui ne réagit pas (réfractaire).

Les filtres ont été placés dans des béchers en téflon de 30mL lors des prélèvements. Le protocole d'attaque acide des filtres que nous avons mis en place est la combinaison entre d'autres protocoles déjà publiés (ex : Landing et Lewis, 1991; Planquette et Sherrell, 2012; Radic, 2011; Tachikawa, 1997). Les béchers sont ouverts sous la hotte à flux laminaire, et une première observation de l'aspect des filtres est réalisée, notamment leur couleur, la quantité de matière apparente, la présence de particules visibles à l'œil nu ou toute autre hétérogénéité du filtre.

Une solution d'attaque de 5mL d'acide chlorhydrique HCL 5M, d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> 2,1M et d'acide fluorhydrique HF 0,6M est versée dans chaque bécher contenant un filtre. Le filtre devant entièrement baigner dans la solution, il sera tassé ou replié en conséquence à l'aide de pinces en téflon. Le bécher (fermé mais avec une légère fuite d'air) est ensuite placé sur une plaque chauffante réglée sur 130°C (mais la température de l'échantillon sera inférieure à 130°C) pendant 3 heures, puis retiré de la plaque pour le laisser refroidir pendant 45 minutes minimum.

Le filtre est récupéré à l'aide de pinces préalablement rincées, puis rincé délicatement à l'eau mQ à l'aide d'une pissette. Le filtre est pressé de sorte à en extraire toute l'eau qui doit ensuite tomber dans le bécher. Cette opération (rinçage puis pressage du filtre) doit être répétée au moins 3 fois pour s'assurer d'avoir récupéré toute la solution d'attaque (et donc toutes les particules qui se retrouvent maintenant sous forme dissoute dans le bécher).

Cette solution d'attaque est ensuite évaporée totalement sur une plaque chauffante réglée à 140°C. Une fois la solution évaporée, le bécher est retiré de la plaque chauffante pour le laisser refroidir à température ambiante.

Afin de dégrader d'éventuelles matières organiques, le dépôt sec au fond du bécher est repris dans 0,8mL d'eau régale ( $\frac{1}{4}$  HNO<sub>3</sub> +  $\frac{3}{4}$  HCL en moles). Le bécher (fermé mais avec une légère fuite d'air) est alors placé sur une plaque chauffante réglée à 90°C pendant une nuit, puis évaporé à 140°C (en terminant à 100°C) jusqu'à obtenir un dépôt sec au fond du bécher. L'échantillon est repris dans 6mL d'HNO<sub>3</sub> 0,3M. On en prélève alors 5% à l'aide d'une pipette, que l'on place dans un cône à centrifuger de 15mL. Le bécher et le cône à centrifuger sont pesés une fois le prélèvement de 5% effectué afin de connaître les proportions exactes des 2 aliquotes. Les 5% prélevés seront utilisés pour la mesure des concentrations multiélémentaires des particules à l'Element XR, et les 95% restants pour la mesure des compositions isotopiques du fer particulaire au Neptune. Après l'obtention des résultats de concentrations en fer



particulière, la solution contenant 95% de l'échantillon est ensuite « double-spikeée » selon la technique présentée à la **section 5.3.2** de ce chapitre, puis évaporée à sec à 130°C et stockée avant de passer au protocole de purification.

Le protocole que nous avons appliqué pour la digestion des filtres a pour but principal de minimiser les contaminations éventuelles liées à l'usage des réactifs (gain au niveau de la validité de la mesure). Pour cela nous avons réduit les volumes d'acides utilisés (générant un gain au niveau du coût de la manipulation par conséquent) par rapport au protocole précédemment mis en place par Radic et al. (2011) (cf. **Tableau 3**), tout en conservant les molarités dans la solution d'attaque.

**Tableau 3.** Différences entre les solutions d'attaque acide des protocoles mis en place dans cette thèse et dans celle de Radic (2011).

Solution utilisée	Caractéristiques	Composition de la solution d'attaque acide	
		Radic (2011)	Abadie (2014)
HCl	molarité dans la solution	5M	5M
	Volume	15mL	2,75mL
HNO <sub>3</sub>	molarité dans la solution	2,1M	2,1M
	Volume	2,5mL	0,704mL
HF	molarité dans la solution	0,6M	0,6M
	Volume	0,5mL	0,132mL
Eau mQ	Volume		1,41mL
	Volume total	18mL	5mL

Les volumes d'acides ont ainsi été diminués d'un facteur 3,6 par rapport à la méthode utilisée précédemment dans notre laboratoire, garantissant ainsi un faible niveau de contamination induit par l'ajout d'acides sur les échantillons. Certains filtres ont été réattaqués avec cette même solution, ce qui nous a permis de vérifier que l'attaque était totale.

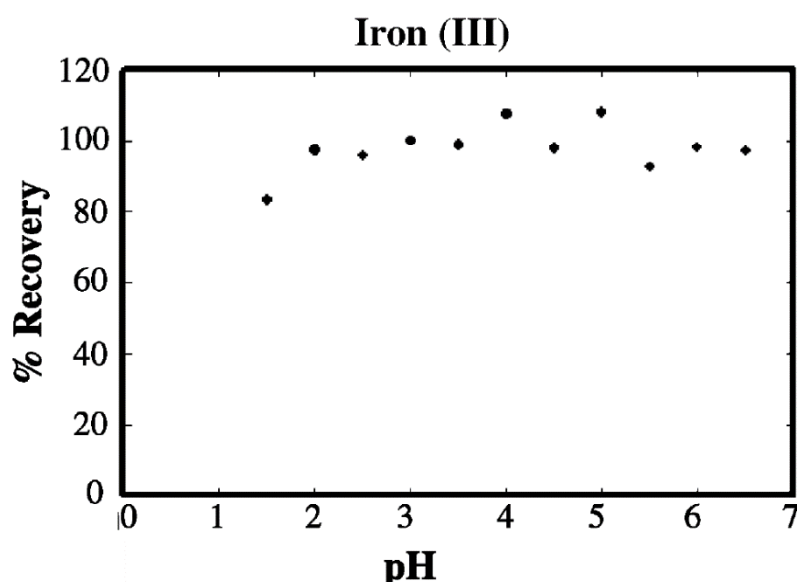
### 3.2. Fraction dissoute

#### 3.2.1. *Préconcentration de la fraction dissoute sur colonne NTA*

Etant donné les très faibles concentrations en fer dans les zones HNLC (pouvant descendre jusqu'à 0,02nmol/L, c'est-à-dire 22ng de fer dissous dans 20L d'eau de mer), et le fait qu'il peut être jusqu'à  $1.10^{10}$  fois moins concentré que la matrice de l'eau de mer (essentiellement composée de sels), une étape de préconcentration est nécessaire afin de pouvoir effectuer les mesures des concentrations et des compositions isotopiques du fer aux spectromètres de masse. Le but d'une préconcentration est de réduire considérablement le volume de l'échantillon, tout en gardant le contenu intégral en fer de celui-ci. Ici, nous cherchons à passer de 20L d'eau de mer avec x ng de fer, à quelques mg de dépôts secs contenant les mêmes x ng de fer initialement présents dans l'eau de mer sans perte et avec un minimum de contamination, que l'on pourra déposer facilement sur la colonne de purification. Dans le cadre de cette thèse, j'ai alors suivi le protocole analytique mis au point par Lacan et

al. (2010) permettant la mesure des compositions isotopiques du fer dans des échantillons dont la concentration en fer peut descendre jusqu'à 0,05nmol/L, ce qui est typique des zones HNLC.

Plusieurs méthodes de préconcentration du fer ont déjà été proposées, impliquant notamment l'utilisation de la co-précipitation du fer avec du  $Mg(OH)_2$  (ex : De Jong et al., 2007; Nicolaysen et al., 2003; Saito et Schneider, 2006; Wu et Boyle, 1998, 1997; Wu, 2007). Cependant la co-précipitation avec du  $Mg(OH)_2$  ne permet pas d'obtenir une solution contenant une quantité suffisante de fer pour obtenir une mesure isotopique de fer fiable en zone HNLC. Par ailleurs, cette méthode présentait un blanc de chimie trop important. Il a donc été choisi de suivre une méthode différente de la coprécipitation au  $Mg(OH)_2$  en utilisant une résine chélatante échangeuse d'ion appelée NTA (pour « Nitriloacétique Acide Superflow ») développée par Lohan et al. (2005). En effet cette résine permet d'obtenir un rendement de 100% sur le fer (**Figure 17**), à un pH proche de 2. Cette valeur de pH est importante car c'est à un pH compris entre 1,7 et 1,8 que tout le fer complexé à des ligands organiques (tels les sidérophores) peut être libéré en phase dissoute (Boukhalfa et Crumbliss, 2001) et donc être susceptible d'être retenu par la résine.



**Figure 17.** Rendement de la résine NTA en fonction du pH pour le Fe(III). D'après Lohan et al. (2005)

L'échantillon est donc acidifié jusqu'à  $pH = [1,75 ; 1,80]$ . Pour cela, on utilise soit de l'HCl bi-distillé (noté HCL 2Q) ayant une concentration en fer inférieure à 20ppt pour diminuer le pH s'il est  $> 1,80$ , soit une solution de  $NH_4OH$  (à environ 500ppt de Fe) si le pH est  $< 1,75$ . Dans le cas le plus extrême, ces 2 solutions ont apportées un total de 0.4ng de Fe dans un échantillon contenant initialement 61ng de Fe ce qui représente 0,66% du total. Ce blanc est donc considéré comme négligeable. Certains échantillons ont ensuite été divisés afin d'obtenir des répliquats de chimie, puis tous les échantillons ont été « double-spikés » selon la technique présentée à la **section 5.3.2** de ce chapitre. Ces divisions se sont basées sur des estimations des quantités de fer dans les échantillons (en nanogrammes) grâce aux mesures de concentrations DFe lors de la campagne BGH (Chever et al., 2010a), ainsi que sur le profil type du fer dans l'océan (**Figure 7**). Nous avons ainsi réalisé 14 duplicats et 2 triplicats d'échantillons, permettant chacun au moins une mesure de composition isotopique de fer au Neptune (MC-

ICPMS). Par ailleurs, 2 échantillons ont été prélevés à des profondeurs très proches et constituent donc 2 répliqués de prélèvement (en S3 à 2034 et 2040m, ainsi qu'en S4 à 428 et 433m).

Lorsque les échantillons sont gardés pendant un temps long à un pH d'environ 2, il est possible qu'une partie du Fe(III) se soit réduit en Fe(II), or la résine permet surtout de récupérer le Fe(III) (**Figure 17**) (Lohan et al., 2005). Nous avons donc ajouté dans tous les cubis du peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 10µmol/L (apportant au maximum 1pg de Fe dans un échantillon de 20L) afin de réoxyder tout le Fe(II) en Fe(III) (Lohan et al., 2005) environ 30 minutes avant de débiter la préconcentration.

Nous avons utilisé des tubes en Éthylène-propylène fluoré (FEP) afin de fabriquer ce que l'on appellera par la suite une « colonne NTA ». Deux frittés sont placés au sein d'un tube de 9.6mm de diamètre interne et espacés de 1,65cm pour permettre l'ajout de 1,2mL de résine NTA (**Figure 18**, Lacan et al., 2010). Cette manipulation étant potentiellement contaminante, nous avons systématiquement lavé la colonne NTA sur un circuit d'élution après sa conception (ci-après). Les échantillons sont ensuite placés en hauteur à environ 1m30 de la colonne NTA pour permettre un écoulement par gravité à un débit d'environ 10mL/min et raccordés à des tuyaux souples en téflon (**Figure 18**, Lacan et al., 2010), appelés « tuyaux de préconcentration ».

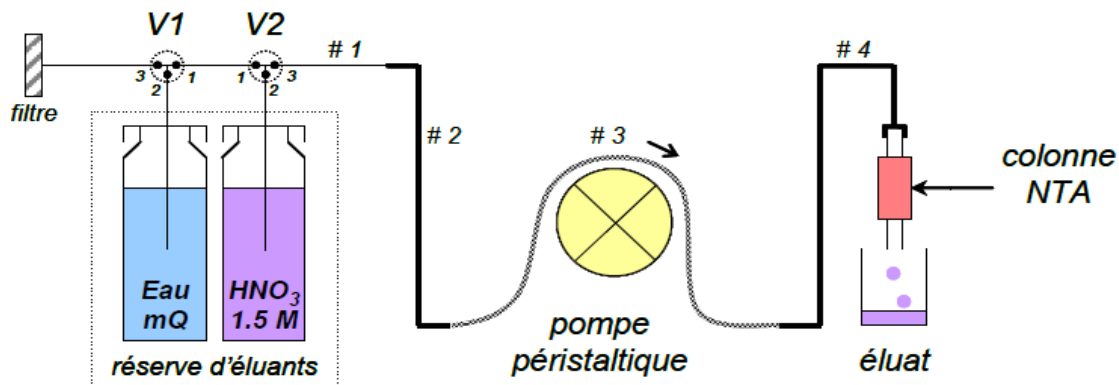


**Figure 18.** Photographie de l'installation nécessaire à la préconcentration (ici deux préconcentrations simultanées). Les rectangles blancs indiquent la position des colonnes NTA. La colonne NTA est grossie sur le coin supérieur gauche, où l'on peut apercevoir les 2 frittés. D'après Lacan et al. (2010).

Le bas de la colonne NTA est ensuite connecté à un cubis « poubelle » via un robinet, qui permettra la récupération de la majeure partie de l'eau de mer, tandis que le fer et certains autres éléments ayant de fortes affinités pour la résine resteront piégés dans la colonne NTA. L'écoulement de l'échantillon à travers le tuyau est enclenché par siphonage grâce à une seringue connectée au bas du tuyau de préconcentration, qui est immédiatement retirée du tuyau une fois l'écoulement enclenché afin de permettre la connexion entre la colonne NTA et le tuyau de préconcentration. Cela peut prendre jusqu'à 20h pour préconcentrer 20L d'eau de mer.

### 3.2.2. Circuit d'élution.

Une fois la préconcentration terminée, la colonne NTA est rapidement amenée sous la hotte à flux laminaire (afin d'éviter qu'elle ne sèche, ce qui rendrait l'élution plus difficile) pour être connectée au circuit d'élution. Le circuit d'élution est représenté schématiquement sur la **Figure 19**.



**Figure 19.** Schéma du dispositif d'éluant sur lequel est placée la colonne NTA après chargement d'un échantillon. De gauche à droite (sens de l'écoulement) : les éluants, reliés à l'aide du tube #1 à des vannes (V1 et V2) à 3 entrées, le tube #2, le tube #3 et la pompe, le tube #4 auquel est accrochée la colonne NTA après chargement d'un échantillon, et le bécher dans lequel on récupère l'éluat avec l'échantillon. Les tubes #1, 2 et 4 sont en téflon, le tube #3 est en plastique (color-codé Tygon®). Adapté de Radic (2011).

Des tests effectués par Radic (2011) ont permis de déterminer le volume d' $\text{HNO}_3$  1,5M nécessaire pour récupérer tout le fer qui était piégé dans la résine NTA. Il apparaît que dans cette configuration, tout le fer se retrouve élué avec 10mL d' $\text{HNO}_3$  1,5M. Par ailleurs, un rinçage simple à l'eau mQ permet d'élué une grande partie des éléments de la matrice encore présents dans la résine.

La fabrication d'une colonne NTA est une manipulation très contaminante. Par conséquent, afin de laver une colonne NTA neuve (qui vient d'être fabriquée), nous faisons passer un volume important d' $\text{HNO}_3$  1,5M (70mL) par mesure de précaution, pour retirer tout le fer potentiellement présent, suivi de 10mL d'eau mQ (à un débit de 10mL/min) afin de rincer la colonne. Cette colonne propre, est ensuite stockée jusqu'à subir le traitement nécessaire à son utilisation pour un échantillon.

Avant de procéder à la préconcentration d'un échantillon, la colonne NTA est systématiquement lavée avec 50mL d' $\text{HNO}_3$  1,5M puis rincée avec 10mL d'eau mQ (Radic, 2011). Après la préconcentration d'un échantillon sur colonne NTA, celle-ci est tout d'abord rincée sur le circuit d'éluant avec 30mL d'eau mQ (introduits à un débit de 10mL/min), permettant à la majeure partie de la matrice d'être éluée et qui sera récupérée dans un bécher poubelle. Ensuite, un bécher destiné à récupérer la fraction fer est placé sous la colonne NTA, et l'éluant du fer se fait en faisant passer 10mL d' $\text{HNO}_3$  1,5M en 1 minute dans la colonne NTA. Le bécher contenant l'éluat est ensuite retiré, et l'on replace un bécher poubelle afin de récupérer 10mL d' $\text{HNO}_3$  1,5M supplémentaire servant de solution de lavage pour la colonne NTA. Les béchers contenant les 10mL d'éluat de la fraction fer sont alors conservés fermés jusqu'à l'étape de purification des échantillons.

## 4. Purification des échantillons

### 4.1. Protocoles existants

Lors de la digestion des filtres, tous les éléments chimiques se retrouvent en solution, tandis que lors de la préconcentration de l'eau de mer filtrée, une partie des éléments de la matrice est retirée. Les solutions obtenues ne sont donc toujours pas assez pures (au niveau du fer) pour pouvoir être analysées au Neptune. C'est pourquoi il est nécessaire de procéder à une étape de purification des échantillons afin d'obtenir une solution ne contenant plus que du fer. On utilise alors des résines échangeuses d'ions comme l'AG1-X4, AG1-X8 ou l'AG MP-1 (Dowex® ou Biorad®).

Pour les échantillons particuliers de toutes les stations (les 95% restants obtenus à la **section 3.1** de ce chapitre) ainsi que pour les échantillons dissous des stations S1 et S4, nous avons utilisé le protocole de Poitrasson et al. (2004) qui découle des résultats de Strelow (1980) utilisant une résine AG1-X4. On introduit dans la colonne 0,5mL (correspondant à une hauteur de 4cm) de résine AG1-X4 (200-400 mesh) dans un réservoir de 4mm de diamètre. Nous avons utilisé un support de colonne que nous avons fabriqué permettant de réaliser la séparation du fer sur 6 colonnes simultanément. Les échantillons particuliers sont repris dans 0,5mL d'HCl 6M+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,32mM au moins 20 minutes avant le début du protocole de purification, et agités pour permettre la dissolution du dépôt sec (Radic, 2011).

Lorsque la résine est neuve, son introduction dans la colonne peut potentiellement la contaminer (comme pour la NTA). Une colonne AG1-X4 venant d'être fabriquée est alors systématiquement rincée et lavée en introduisant successivement 7mL d'HCl 6M auxquels ont été préalablement ajoutés 0,32mM d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pour réoxyder le Fe(II) en Fe(III) et permettre son élution), 7mL d'HNO<sub>3</sub> 7M, et 5mL d'HF 0,1M (pour retirer tous les autres éléments susceptibles d'avoir été introduits pendant la fabrication de la colonne). Cette étape est répétée 3 fois pour assurer un lavage efficace de la colonne.

Sur ce type de colonne, l'élution du fer se fait le plus efficacement avec de l'HCl 1M + 0,32mM d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour une eau de mer faiblement concentrée (de l'ordre du nmol) (Radic, 2011). Par conséquent, avant la purification d'un échantillon, la colonne AG1-X4 (même neuve) est systématiquement rincée avec 2mL d'HCl 1M + 0,32mM d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour retirer toute trace éventuelle de fer (provenant soit de l'échantillon précédent, soit d'une contamination au moment de sa fabrication). Ensuite, nous appliquons les étapes successives du protocole présenté au **Tableau 4**.

**Tableau 4.** Protocole de séparation du fer sur colonne AG1-X4. Adapté de Radic (2011)

1 : Conditionnement	1ml HCl 6M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,32mM
2 : Chargement de l'échantillon	0,5ml HCl 6M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,32mM (3 fois*)
3 : Éluion de la matrice	3ml HCl 6M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,32mM
4 : Éluion du fer	3ml HCl 1M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,32mM
5 : Lavage 1	3ml HF 0.1M
6 : Lavage 2	3ml HCl 6M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,32mM
7 : Lavage 3	7ml HNO <sub>3</sub> 7M

\*N.B : Pour s'assurer que 100% du fer a été introduit depuis le bécher dans la colonne lors de l'étape de chargement de l'échantillon (il est possible que quelques gouttes accrochent au niveau de l'endroit où le dépôt sec a été formé), cette opération est répétée trois fois.

## 4.2. Développement d'un protocole adapté aux échantillons d'eau de mer

### 4.2.1. Ajustement du volume de résine.

Le volume de résine et la géométrie de la colonne ont été développés initialement pour des échantillons de roches ou de sols qui contiennent beaucoup de fer et d'autres éléments (Poitrasson et al., 2004). Etant donné les faibles concentrations en fer dans l'eau de mer, nous avons supposé que les volumes d'acides et de résine utilisés pouvaient être diminués, ce qui diminuerait ainsi le blanc et augmenterait également la productivité de la manipulation. Le processus de préconcentration sur résine NTA permet d'éliminer une grande partie des éléments majeurs et lithogéniques contenus dans la fraction dissoute, tandis que pour un échantillon particulaire, tous les éléments restent en solution. La purification des échantillons est alors « facilitée » pour des échantillons dissous tandis qu'elle demande plus de précautions pour des échantillons au départ sous forme particulaire. Le protocole que nous avons essayé de développer doit donc répondre au critère le plus contraignant sur la fraction particulaire afin de pouvoir être adapté à nos échantillons. Nous avons utilisé la résine AG MP-1, qui est la version macroporeuse de l'AG1-X4 et devrait ainsi permettre de mieux séparer le fer des autres éléments, en facilitant leur adsorption et leur désorption sur les sites de surface de la résine. Elle possède une capacité d'échange de 1 milliéquivalent par mL. Un milliéquivalent (mék) est défini comme étant le produit de la concentration de l'ion considéré avec sa charge en valeur absolue (par exemple : 1mmol de  $\text{Fe}^{2+}$  correspond à 2mék). Pour réaliser une purification correcte d'un échantillon très chargé, la capacité de la résine (ici 1mék/mL) doit donc être supérieure au nombre de milliéquivalents amenés par l'échantillon.

**Tableau 5.** *Eléments mesurés dans la fraction dissoute en sortie de colonne NTA dans la fraction d'éluat du fer (10mL  $\text{HNO}_3$  1,5M) et nombre de milliéquivalents calculés pour 10L d'eau de mer. Adapté de Radic (2011)*

Elément (charge)	masse dans 10L d'eau de mer	masse dans l'éluat NTA (10mL)		nombre de milliéquivalents
	ng	(ng)	(% du total)	mék
Na (+)	108 000 000 000	22 582	34	9.80E-04
Mg (2+)	12 900 000 000	24 187	37	2.00E-03
Ca (2+)	4 110 000 000	11 411	17	5.70E-04
K (+)	3 920 000 000	838	1.3	2.10E-05
Sr (2+)	81 000 000	197	0.3	4.50E-06
Mo (2+)	100 000	1 443	2.2	3.00E-05
V (3+)	19 000	1 754	2.7	1.00E-04
Al (3+)	10 000	10	0.02	1.1E-06
Fe (3+)	2 800	2 800	4.28	1.50E-04
TOTAL		65 478	100	<b>0.0039</b>

En sortie de colonne NTA, l'élution d'un échantillon de 10L d'eau de mer provenant du site DYFAMED (en mer Méditerranée) et contenant 5nmol/L de fer dissous possède la composition en éléments majeurs présentée dans le **tableau 5** (Radic, 2011). A partir de ces données, nous pouvons estimer le nombre de milliéquivalents provenant d'un échantillon dissous, en se basant sur les éléments majeurs (Mg, Na, Ca, K, Sr par exemple) ainsi que sur le fer en supposant que la résine retient 100% du Fe(III). On obtient alors un total approximatif de 0,0039 méq pour 10L d'eau de mer. Cependant, nous ne considérerons que les éléments qui sont présents en sortie de colonne NTA et retenus par la résine, c'est-à-dire le fer et le molybdène (Mo) pour des échantillons dissous (Radic, 2011). Le nombre de milliéquivalents apportés par ces éléments est donc ramené à **0,00018 méq**. Afin de s'affranchir de toute variabilité, nous multiplions cette valeur par 2 et obtenons ainsi environ **0,0004 méq** au maximum apportés par un échantillon dissous.

Pour les échantillons particuliers, les mesures de concentrations effectuées sur les 5% de solution des échantillons de la mission BGH à l'Element XR permettent d'estimer les quantités maximales d'éléments chimiques que l'on peut retrouver sur un filtre (Nuclepore de 90mm de diamètre et de porosité 0,4µm). On s'intéressera notamment aux éléments chimiques qui sont potentiellement retenus par la résine. Il s'agit du Fe mais également de Sb, U, In, Zn, Se, Ga, Zr, Mo, W, et Tl (Radic, 2011). Parmi ces éléments, seuls U, Sb, In, Ga et Zr étaient élués en même temps que le fer sur la résine AG1-X4 (Radic, 2011). Nous pourrions ainsi définir une valeur critique pour le volume de résine à préparer. Ces éléments ont été mesurés sur les matières en suspension recueillies avec les bouteilles Niskin pour la mission BGH par Marie Labatut (**tableau 6**). Cela nous permet d'avoir une estimation de la quantité maximale d'éléments qui seront retenus par la résine et donc de pouvoir définir le volume de résine le plus approprié à nos échantillons.

**Tableau 6.** Calcul du nombre de milliéquivalents (méq) apportés par un échantillon particulière sur la résine AG MP-1

	Masse molaire (g/mol)	Charge	Quantité maximale sur filtres BGH (g)	Quantité maximale sur filtres BGH (mmol)	Q en méq
<b>Fe</b>	55.8	3	1.12E-03	2.01E-02	6.02E-02
<b>Zn</b>	65.4	2	1.67E-04	2.55E-03	5.09E-03
<b>Ga</b>	69.7	3	4.09E-08	5.87E-07	1.76E-06
<b>Se</b>	79	6	2.53E-05	3.20E-04	1.92E-03
<b>Zr</b>	91.2	4	1.61E-06	1.77E-05	7.07E-05
<b>Mo</b>	96	2	2.46E-06	2.56E-05	5.12E-05
<b>In</b>	114.8	3	8.17E-10	7.11E-09	2.13E-08
<b>Sb</b>	121.8	1	1.08E-05	8.87E-05	8.87E-05
<b>W</b>	183.8	6	2.32E-06	1.26E-05	7.58E-05
<b>Tl</b>	204.4	3	1.92E-09	9.38E-09	2.81E-08
<b>U</b>	238	6	6.35E-07	2.67E-06	1.60E-05
				<b>TOTAL</b>	<b>0.0675</b>

Nous obtenons alors une valeur de **0,0675 méq** apportés au maximum à la résine par un échantillon particulière. Afin de s'affranchir de toute variabilité naturelle, ce total est multiplié par 2 pour donner alors 0,135 méq que l'on arrondi à **0,15 méq** correspondant à **0,15mL** de résine (1méq/mL) nécessaires au minimum pour pouvoir purifier correctement un échantillon particulière. Ce volume de résine est donc 375 fois supérieur au volume nécessaire pour purifier correctement un échantillon dissous, et 2 fois supérieur au volume nécessaire pour purifier correctement un échantillon particulière.

La géométrie de la colonne a donc été modifiée : tandis que le diamètre de la colonne est resté à 4mm, la hauteur de la colonne a été diminuée à 1,2 cm pour permettre d'y introduire les 0,15mL de résine AG MP-1. Ce volume de résine se retrouve au final être un compromis entre les travaux d'optimisation de Radic (2011) (avec un volume de résine de 0,5mL) et ceux de John et Adkins (2010) (où ne sont considérés que des échantillons dissous provenant d'1L d'eau de mer, avec un volume de résine de 0,02mL).

#### 4.2.2. Tests de rendement sur résine AG MP-1.

Le protocole de séparation du fer sur colonne AG MP-1 que nous avons utilisé pour réaliser des tests de rendement de la résine est présenté sur le **tableau 7**.

**Tableau 7.** Protocole de séparation du fer sur la résine AG MP-1

1 : Conditionnement	0,3ml HCl 6M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,32mM
2 : Chargement de l'échantillon	0,15ml HCl 6M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,32mM (3 fois*)
3 : Éluion de la matrice	3,3ml HCl 6M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,32mM
4 : Éluion du fer	1ml HCl 1M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,32mM
5 : Lavage 1	0,9ml HF 0.1M
6 : Lavage 2	0,9ml HCl 6M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,32mM
7 : Lavage 3	4ml HNO <sub>3</sub> 7M

Les concentrations des acides utilisés lors de la purification des échantillons de BGH avec la résine AG1-X4 (**tableau 4**) ont été conservées, mais les volumes d'acides ont diminué proportionnellement à la diminution du volume de résine. Seul le volume d'HCl 6M + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,32mM correspondant à l'éluion de la matrice a été augmenté afin de pouvoir améliorer l'élimination de tous les éléments de la matrice (voir éluion fractionnée en **Annexe 2**).

Nous avons alors effectué des tests sur cette résine AG MP-1 en purifiant 2 solutions multiélémentaires fabriquées artificiellement, l'une représentant une matrice proche de l'eau de mer avec très peu de fer (environ 20 ng) et dopé en éléments majeurs de l'eau de mer (Na, Mg, Ca, K, Si, S, Mo par exemple, Dépôt 1 **tableau 8**), et l'autre contenant beaucoup plus de fer (1300 ng environ) avec un dopage moins important en éléments majeurs (Dépôt 2 **tableau 8**). Les résultats des tests de rendements de la résine AG MP-1 avec ces deux dépôts sont présentés dans le **tableau 9**. Nous pouvons remarquer que la plupart des éléments de la matrice sont éliminés de la colonne dans la fraction prévue à cet effet (HCl 6M + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,32mM) et ne se retrouvent pas dans la fraction fer.



**Tableau 8.** Quantités (en ng) d'éléments chimiques déposés sur les résines AG MP1 lors des tests de rendements. Dépôt 1 : matrice chargée en sel et pauvre en fer ; Dépôt 2 : matrice moins chargée en sel et riche en fer. n.d: non détecté

Quantité de dépôt sur les colonnes					
Elément	Dépôt 1 (ng)	Dépôt 2 (ng)	Elément	Dépôt 1 (ng)	Dépôt 2 (ng)
Sr	1 328	2 135	S	39 641	35 517
Zr	34	1 058	Ca	69 913	65 352
Mo	825	1 082	Ti	n.d.	1 372
Ba	2.6	1 207	V	0.3	1 361
W	0.3	1 206	Cr	1 953	1 338
In	0.2	0	Mn	0.7	1 356
Sb	0.6	1 243	Fe	20.5	1 291
Tl	0.07	1 237	Co	0.4	1 371
U	0.4	1 218	Ni	1 059	1 355
Na	2 545 000	1 689 539	Cu	0.7	1 165
Mg	269 396	182 242	Zn	846	1 142
Al	15 240	366	Ga	11	1 376
Si	166 433	826	Sr	1 378	2 094
P	210	1 123	K	79 908	75 580
			Se	25	1 465

**Tableau 9.** Rendements des tests effectués sur la résine AG MP-1 à partir de 2 solutions de dépôt (A : dépôt 1 et B : dépôt 2)

A	Dépôt 1					Total dépôt 1
	Elution Matrice	Elution Fer	Lavage 1	Lavage 2	Lavage 3	
	HCl 6 M + H2O2 0.32mM	HCl 1M + + H2O2 0.32mM	HF 0.1 M	HCl 6M + H2O2 0.32mM	HNO3 7M	
Na, Mg, Al, Si, P, S, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, K, Sr, Ba, Pb, Th, REE...	100%					100%
Fe		98%	3%			101%
Zn			100%	1%	1%	102%
Ga	33%	55%	1%			89%
Se		2%				2%
Zr						0%
Mo		11%	1%		2%	14%
In	100%					100%
Sb	18%	5%	100%	14%	10%	147%
W						0%
Tl						0%
U		100%	2%		1%	103%

**B**

	Dépôt 2					Total dépôt 2
	Elution Matrice	Elution Fer	Lavage 1	Lavage 2	Lavage 3	
	HCl 6 M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.32mM	HCl 1M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.32mM	HF 0.1 M	HCl 6M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.32mM	HNO <sub>3</sub> 7M	
Na, Mg, Al, Si, P, S, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, K, Sr, Ba, Pb, Th, REE...	100%					100%
Fe		100%				100%
Zn			100%	2%		102%
Ga	13%	89%	1%			103%
Se	88%					88%
Zr	66%					66%
Mo	7%	6%	1%			14%
In						0%
Sb	38%	5%		3%	5%	51%
W	76%					76%
Tl			1%	1%		2%
U		100%	1%			101%

Le dépôt 2 qui est censé représenter une configuration plutôt facile pour la séparation du fer montre en effet un rendement de 100% sur le fer lors de l'élution avec HCl 1M + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,32mM. Le dépôt 1 montre également un très bon rendement de 98% sur le fer alors qu'il représente une configuration très difficile pour la séparation du fer. Cependant, certains éléments chimiques se retrouvent élués dans la fraction fer (HCl 1M + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,32mM) : il s'agit de : Ga, Mo, Sb, Se et U. Nous retrouvons donc les mêmes éléments dans la fraction fer sur la résine AG MP-1 que sur la résine AG1-X4, à deux différences près : In et Zr (AG1-X4) sont remplacés par Mo et Se (AG MP-1). Parmi ces éléments, celui qui poserait le plus de problème pour la mesure au Neptune serait le Mo dans la fraction dissoute puisqu'on le retrouve lors de l'élution du fer en sortie de colonne NTA en quantité relativement élevée. Notre protocole présente donc une limite au niveau du Mo pour la fraction dissoute, et il peut donc s'avérer nécessaire d'effectuer 2 purifications pour des échantillons dissous contenant beaucoup de Mo.

J'ai donc choisi de mesurer les concentrations multiélémentaires des fractions dissoutes des échantillons de la mission BGH une première fois avant leur purification pour évaluer les principaux risques que nous pourrions rencontrer au Neptune en appliquant ce protocole (et donc avec cette géométrie de résine), puis de nouveau après une première purification. J'ai donc prélevé 5% des solutions obtenues après élution des colonnes NTA, ainsi qu'après leur purification sur les colonnes AG MP-1 pour les mesurer à l'Element XR. Les quantités déposées sur les colonnes AG MP-1 ainsi que les rendements obtenus pour Fe, Mo, Sb, U, Ga et Se sont récapitulés dans le **tableau 10**.

**Tableau 10.** Quantités de dépôts pour certains éléments chimiques sur la résine AG MP-1 et rendements obtenus sur les échantillons dissous des stations S2, S3 et S5 de la mission BGH après une purification sur résine AG MP-1

	Quantités déposées sur résine AG MP-1			Rendement des résines AG MP-1		
	Min (ng)	Max (ng)	Moyenne (ng)	Min (%)	Max (%)	Moyenne (%)
<b>Fe</b>	51	417	106	96%	110%	102%
<b>Mo</b>	234	789	559	2.1%	12%	6%
<b>Sb</b>	0.003	0.77	0.12	-	-	-
<b>U</b>	4.7	10.3	6.6	83%	95%	91%
<b>Ga</b>	1.2	13.6	3.8	82%	103%	93%
<b>Se</b>	0.5	11.4	2.8	-	-	-

Nous pouvons ainsi voir que pour ces échantillons, le fer était très bien récupéré avec une moyenne de rendement de 102%. Sb et Se ont été éliminés de la fraction fer tandis que le Ga et U sortaient en même temps que le fer avec un rendement de 90% environ. Le Mo en revanche présente un rendement de 6% en moyenne sur l'ensemble des échantillons. Environ 94% du Mo a donc été séparé de la fraction fer. J'ai alors décidé d'effectuer une nouvelle purification pour retirer à nouveau 94% du Mo restant et ainsi retrouver une solution contenant en moyenne : **en masse : 92% de fer, 1% de molybdène, 4% d'uranium et 3% de gallium, et en nombre d'atomes : 96% de fer, 1% de molybdène, 1% d'uranium et 2% de gallium.** Ce niveau de pureté semble suffisant pour obtenir des mesures de compositions isotopiques précises (Radic, 2011). Les compositions isotopiques du fer des échantillons ont ensuite été mesurées au MC-ICPMS Neptune.

Au final cette méthode nous permet de pouvoir utiliser 12 colonnes de purifications simultanément (contre 6 pour l'ancien protocole). Ainsi, grâce aux volumes d'élution, nous pouvons réaliser les purifications 4 fois plus rapidement qu'avec l'AG1-X4. De plus, les mesures de blanc de manipulation de fer ont montré une amélioration entre la purification avec l'AG1-X4 et la purification avec l'AG MP-1 : le blanc de fer a été réduit de  $4,6 \pm 2,2$  ng (lors de la purification des échantillons particuliers sur un volume de résine AG1-X4 de 0,5mL) à  $1,3 \pm 3,2$  ng (lors de la purification des échantillons dissous sur un volume de résine AG MP-1 de 0,15mL).

## 5. Mesures aux ICPMS : Element XR (HR-ICPMS) et Neptune (MC-ICPMS)

Les deux ICP-MS que j'ai utilisés au cours de ma thèse sont l'Element XR et le Neptune. L'Element XR est un spectromètre de masse haute résolution à source plasma (HR-ICPMS). Il permet de quantifier de manière très précise les concentrations de la plupart des éléments chimiques présents dans un liquide, un solide, ou un gaz. Le Neptune est un spectromètre à haute résolution de masse et à multicollecion (MC-ICPMS), qui permet de mesurer les rapports isotopiques pour un élément donné.

### 5.1. Principe et fonctionnement des ICP-MS

Les échantillons sont injectés dans l'appareil après avoir été nébulisés (production de micro-gouttes), sont transportés par un flux d'argon et introduits dans un plasma d'argon (~7000K)

qui permet la vaporisation, l'atomisation et l'ionisation de toute la matière. Par la suite, ces ions vont passer à travers deux cônes : un cône « échantillon » et un cône « écrémeur ». Le cône « échantillon » permet de récupérer environ 10% du faisceau entrant, qui se dilate ensuite sous l'effet du vide (pression très inférieure à la pression atmosphérique, environ 1-2mbar) dans lequel il arrive. Ensuite le faisceau passe à travers le cône « écrémeur » à la sortie duquel un système de vide différentiel va permettre aux ions d'être accélérés et dirigés vers des lentilles électrostatiques qui vont extraire les ions chargés positivement. Ces ions chargés positivement sont ensuite transportés vers une fente dont la largeur va permettre de déterminer la résolution de masse (fentes de basse, moyenne et haute résolution, qui permettent chacune de laisser passer les ions ayant un rapport masse/charge particulier). Le faisceau d'ions ayant traversé la fente va ensuite être soumis à un champ électromagnétique qui va permettre de dévier les ions trop légers et les ions trop lourds hors de portée des détecteurs. Ainsi, les ions ayant uniquement le rapport masse/charge désiré seront transmis au détecteur. Le détecteur (combiné à un collecteur) sert à compter le nombre d'impacts de ces ions et est relié à un ordinateur qui transmet alors à l'utilisateur le nombre de coups reçus par le détecteur correspondant à un isotope donné.

Dans le cadre du Neptune, plusieurs collecteurs permettent de mesurer plusieurs isotopes simultanément, ce qui permet de mesurer des rapports isotopiques beaucoup plus précisément qu'avec un seul collecteur. C'est donc avec cet appareil que j'ai effectué les mesures de compositions isotopiques du fer.

## 5.2. Mesure des concentrations multiélémentaires à l'HR-ICP-MS

Lors de la mesure des concentrations multiélémentaires à l'Element XR, plusieurs paramètres vont jouer sur la validité et la précision de la mesure. Les principaux paramètres à prendre en compte sont les limites de détection et de quantification de l'appareil, l'étalonnage grâce à l'utilisation de standards internes et externes et les corrections d'interférences et les effets de matrice. En effet, tous nos échantillons présentaient une matrice très salée lors des analyses sur cette machine. Il nous a fallu réaliser des dilutions au préalable, de sorte que les éléments très abondants (par exemple les majeurs avec Na, Mg, Ca etc...) ainsi que les éléments traces (comme Fe, Al, Ni, Cr) soient mesurables.

### 5.2.1. *Limites de détection et de quantification*

Afin de quantifier les limites de détection et de quantification, nous devons analyser la composition chimique du blanc de la machine, autrement dit le « bruit de fond ». Pour cela nous utilisons l'acide HNO<sub>3</sub> 0,32M dans lequel tous nos échantillons ont été repris avant la mesure des concentrations et qui constitue donc le « blanc machine ». Pour chaque mesure d'échantillon ou de standard, cette contribution du blanc machine sera donc retirée afin d'effectuer la correction du signal obtenu sur un élément donné. Il est important de pouvoir suivre toute anomalie de comportement de l'appareil tout au long de l'analyse. Nous avons donc introduit entre chaque échantillon et chaque standard un blanc d'HNO<sub>3</sub>.

Cette mesure répétée du blanc nous permet alors de définir les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) de l'appareil suivant les équations suivantes :

$$LD = 3 \times \sigma(\text{nombre de coups de } ^aX \text{ dans le blanc}) \quad \text{Équation 24.}$$

$$LQ = 10 \times \sigma(\text{nombre de coups de } ^aX \text{ dans le blanc}) \quad \text{Équation 25.}$$

Où  $\sigma$  est l'écart type et  $^aX$  est l'isotope de masse  $a$  de l'élément  $X$ . La LQ et la LD sont ainsi définies en nombre de coups mais peuvent également être converties en concentrations (en ppt ou en ppb par exemple). On estimera qu'une donnée est valide lorsque la concentration mesurée est supérieure à la LQ.

### 5.2.2. Standards internes et externes

Lorsque l'on veut transformer un nombre de coup donné par l'appareil en une concentration dans la solution, il est nécessaire de réaliser un étalonnage de l'appareil. On utilise une gamme de solutions étalons, dont on connaît la concentration pour chaque élément et dont la réponse est linéaire, que l'on mesure à intervalle régulier pendant la session de mesure. La technique du « sample standard bracketting » (SSB) consiste à placer constamment une solution étalon avant et après un échantillon, c'est par conséquent une méthode très robuste. Cependant elle rallonge considérablement le temps des analyses. Par conséquent nous avons choisi un compromis en plaçant un standard tous les 6 échantillons. Il est également préférable que les concentrations des standards soient proches de celles des échantillons mesurés. La droite d'étalonnage doit englober les concentrations attendues dans nos échantillons. Ensuite, on applique une règle de trois à partir de la corrélation obtenue par les solutions étalons (après avoir retiré la contribution du blanc machine), sa concentration (que l'on connaît) et le signal de l'échantillon (après avoir retiré la contribution du blanc machine) pour obtenir la concentration d'un élément  $^aX$  dans nos échantillons. Cette méthode s'appuie donc sur un standard externe et peut suffire lorsque la machine ne connaît pas de variation de sensibilité au cours du temps. Pour s'affranchir du risque de variation de sensibilité au cours du temps, nous avons également utilisé un standard interne qui permet de repérer ces variations. Cette technique nécessite l'utilisation d'un élément chimique en quantité négligeable dans nos échantillons et que nous rajoutons à toutes nos solutions (dans les échantillons, mais également dans les standards et les blancs d' $\text{HNO}_3$ ) en connaissant parfaitement sa concentration. Nous avons alors utilisé une solution d'Indium et de Rhénium (notée In/Re) pour doper toutes nos solutions car ils sont très peu concentrés dans nos échantillons. Nous faisons donc l'hypothèse qu'une variation de sensibilité sur l'In et le Re sera représentative de la variation de sensibilité sur les autres éléments chimiques. Nous pourrions dès lors corriger le nombre de coup d'un élément  $X$  dans un échantillon en simulant sa variation de sensibilité grâce à l'équation suivante :

$$[^aX]_{\text{éch}} = \text{Coups } (^aX)_{\text{éch}} \times \frac{[^aX]_{\text{std}}}{\text{Coups}(^aX)_{\text{std}}} \times \frac{\text{Coups}(^{115}\text{In})_{\text{std}} / [^{115}\text{In}]_{\text{std}}}{\text{Coups}(^{115}\text{In})_{\text{éch}} / [^{115}\text{In}]_{\text{éch}}} \quad \text{Équation 26.}$$

Où  $[^aX]_{\text{éch}}$  et  $[^aX]_{\text{std}}$  sont les concentrations de l'élément  $^aX$  respectivement dans l'échantillon et dans le standard, et  $\text{Coups}(^aX)_{\text{éch}}$  et  $\text{Coups}(^aX)_{\text{std}}$  sont les nombres de coups corrigés des blancs machines de l'élément  $^aX$  respectivement dans l'échantillon et dans le standard. Pour nos échantillons, nous avons utilisé un standard externe fabriqué artificiellement avant chaque session de mesure pour réaliser l'étalonnage, à partir d'une solution multiélémentaire (notée XR) où tous les éléments avaient la même concentration. Nous avons alors dopé cette solution

en certains éléments (Na, Mg, Ca, K, Si, P, Mo, Sr, Fe, Ni et Zn grâce à des solutions monoélémentaires commerciales et certifiées en concentration) pour représenter une solution proche de l'eau de mer (notée XRdopé) ainsi qu'en In et Re. Nous avons systématiquement mesuré le standard XR et le standard XRdopé à chaque session de mesure, afin de vérifier que la solution de dopage ajoutée au standard XR n'entraînait pas de contamination sur les éléments non concernés par le dopage. Aucune contamination n'a été mise en évidence dans le cadre de cette thèse.

### 5.2.3. Précision de la mesure

Afin de valider les mesures de concentrations sur nos échantillons, deux autres solutions de référence étaient utilisées lors de la session de mesure, dont les concentrations sont certifiées. Il s'agit des standards SLRS-5 (une eau de rivière) et une solution dite « EPOND » (standard artificiel multiélémentaire à une concentration d'1mg/L pour tous les éléments). Ces deux standards ont également été dopés en In/Re pour corriger des variations de sensibilité. Les différentes mesures de SLRS-5 et d'EPOND sur toutes nos sessions de mesure à l'Element XR et permettant de valider les mesures sur nos échantillons sont récapitulées dans les **tableaux 11 et 12**. En raison des variations de sensibilité de l'Element XR entre les différentes sessions de mesures, certains éléments de la SLRS-5 et de l'EPOND étaient parfois sous la limite de quantification, c'est pour cela que certains éléments ont été mesurés moins de fois que d'autres (cf. colonne Nombre de mesures, **tableaux 11 et 12**).

**Tableau 11.** Compilation des concentrations certifiées et mesurées du standard de rivière SLRS-5 lors de nos sessions d'analyses à l'Element XR. Sur fond blanc : les valeurs certifiées ; sur fond violet : nos valeurs.

Élément	Valeur certifiée (ppb)	Incertitude absolue (± ppb)	Moyenne mesurée	2SD absolu	2SD (%)	Nombre de mesures	Écart à la valeur certifiée (%)
Na	5380	100	5 312	651	12%	20	1.3%
Mg	2540	160	2 567	143	6%	20	1.1%
Al	49.5	5.0	47.3	10.4	22%	17	5%
K	839	36	876	71	8%	14	4%
Ca	10500	400	10 937	679	6%	20	4%
V	0.317	0.033	0.313	0.054	17%	20	1.3%
Cr	0.208	0.023	0.211	0.062	30%	20	1.5%
Mn	4.33	0.18	4.33	0.31	7%	20	0.1%
Fe	91.2	5.8	91.0	4.0	4%	20	0.2%
Co	0.05	-	0.055	0.011	20%	16	9%
Ni	0.476	0.064	0.460	0.110	24%	13	3%
Cu	17.4	1.3	18.2	1.9	10%	20	5%
Zn	0.845	0.095	0.805	0.205	26%	9	5%
As	0.413	0.039	0.426	0.272	64%	15	3%
Sr	53.6	1.3	53.2	2.5	5%	20	0.8%
Mo	0.27	0.04	0.22	0.04	17%	19	17%
Sb	0.3	-	0.29	0.06	21%	17	3%
Ba	14.0	0.5	14.3	1.1	8%	20	2.4%
Pb	0.081	0.006	0.082	0.013	16%	19	1.5%
U	0.093	0.006	0.091	0.008	9%	20	1.9%

**Tableau 12.** Compilation des concentrations certifiées et mesurées du standard EPOND lors de nos sessions d'analyses à l'Element XR. Sur fond blanc : les valeurs certifiées ; sur fond violet : nos valeurs.

Élément	Valeur certifiée (mg/L)	Incertitude absolue ( $\pm$ mg/L)	Moyenne mesurée	2SD absolu	2SD (%)	Nombre de mesures	Écart à la valeur certifiée (%)
Be	1.004	0.010	1.017	0.085	8%	15	1.3%
Na	1.010	0.011	0.970	0.390	40%	13	4%
Mg	0.997	0.004	1.000	0.155	16%	13	0.3%
Al	1.006	0.009	0.999	0.141	14%	5	0.7%
K	1.016	0.008	0.938	0.151	16%	13	8%
Ti	1.005	0.004	1.005	0.171	17%	16	0%
V	1.003	0.010	1.025	0.118	11%	17	2.1%
Cr	1.013	0.011	1.007	0.168	17%	17	0.6%
Mn	1.005	0.004	0.994	0.099	10%	17	1.1%
Fe	1.011	0.010	0.999	0.138	14%	17	1.2%
Co	1.013	0.008	1.019	0.184	18%	17	0.6%
Ni	1.008	0.009	1.004	0.186	19%	16	0.4%
Cu	0.999	0.009	1.004	0.076	8%	17	0.5%
Zn	1.011	0.007	0.971	0.136	14%	14	4%
Se	1.003	0.012	1.011	0.280	28%	11	0.8%
Sr	1.012	0.009	1.007	0.097	10%	17	0.5%
Mo	1.014	0.011	1.032	0.120	12%	17	1.8%
Ag	1.008	0.012	1.027	0.131	13%	17	1.9%
Cd	1.009	0.007	1.003	0.216	22%	17	0.6%
Sb	0.997	0.012	0.983	0.107	11%	15	1.4%
Ba	1.012	0.006	1.026	0.139	14%	15	1.4%
Tl	1.000	0.011	1.020	0.166	16%	17	2%
Pb	0.990	0.010	1.022	0.134	13%	17	3%

La plupart des éléments que nous avons mesurés dans ces échantillons de référence présentent un écart à la valeur certifiée (en valeur absolue) de moins de 2%. Pour le fer, la mesure est très juste sur l'analyse du standard SLRS-5 avec 0,2% d'écart à la valeur certifiée et un écart type sur nos mesures de 4% (2SD, n=20) témoignant d'une bonne précision. Les mesures effectuées sur le standard EPOND sont moins précises (14% en 2SD sur le fer, n=17), mais toujours justes : la plupart des éléments sont mesurés avec un écart à la valeur certifiée de moins de 2% également. Le standard SLRS-5, à la différence du standard synthétique EPOND, est un standard d'eau de rivière, ce qui se rapproche beaucoup plus des conditions observées pour l'eau de mer que pour le standard EPOND (où tous les éléments ont la même concentration).

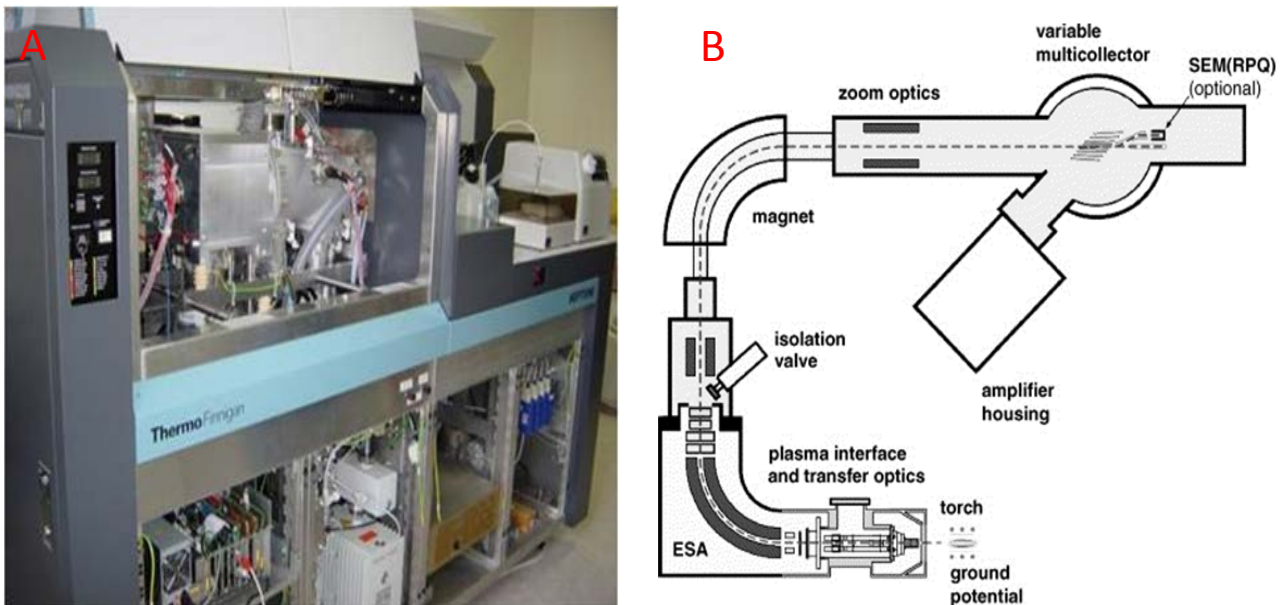
Ces résultats nous permettent donc d'être très confiants quant aux données de concentrations multiélémentaires que nous avons obtenues sur cette machine lors de nos sessions d'analyses.

### 5.3. Mesures des compositions isotopiques du fer au Neptune (HR MC ICP-MS)

Au début de ma thèse en 2011, l'équipe dont je fais partie avait déjà publié une méthode d'analyse des compositions isotopiques du fer dans l'eau de mer au Neptune dans les articles de Lacan et al. (2010, 2008). C'est cette méthode que j'ai utilisée au cours de ma thèse avec certaines améliorations de protocoles (cf. **section 4.2**), et notamment les conditions permettant la réussite d'une mesure de composition isotopique du fer (ci-après). Cette mesure isotopique est l'une des plus complexes effectuées à l'Observatoire Midi-Pyrénées (OMP).

#### 5.3.1. *Principe et fonctionnement du Neptune*

Le Neptune (Thermo Finnigan) est un spectromètre de masse équipé d'un multi-collecteur à double focalisation, ainsi que d'une haute résolution de masse permettant de mesurer des rapports isotopiques avec une haute précision. L'instrument est équipé de 9 cages Faraday en partie motorisées dont une fixée à un canal central fixe, ainsi que de 8 compteurs d'ions. Les cages permettent donc la mesure en simultanée de 9 masses différentes.



**Figure 20.** A) Photographie du Neptune (ouvert) au laboratoire GET à Toulouse. B) Présentation schématique du fonctionnement du Neptune (voir texte pour détails). Weyer et Schwieters (2003)

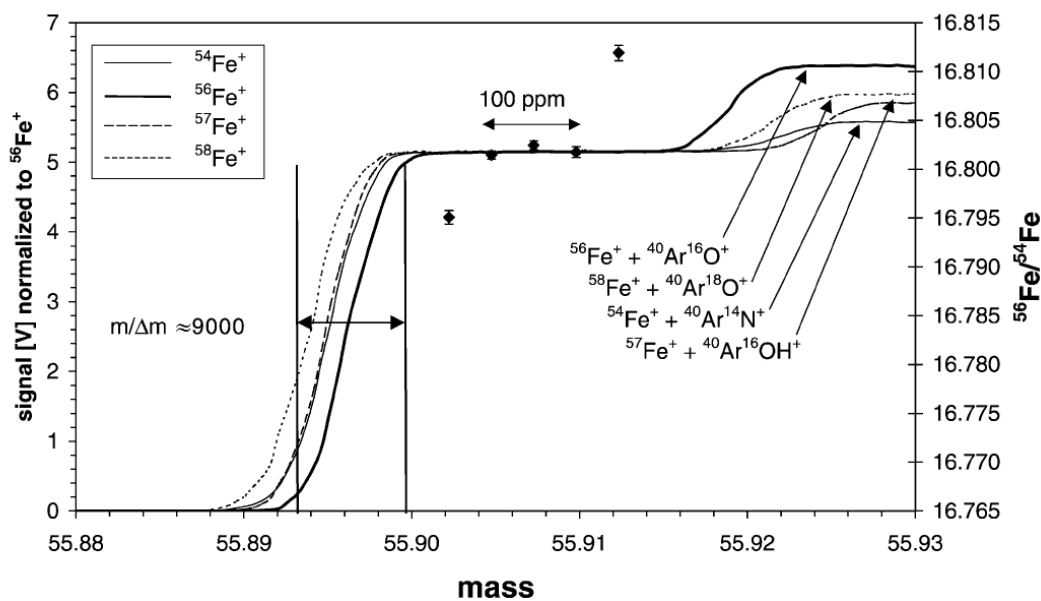
Le Neptune est équipé d'un système d'introduction d'échantillon en continu. L'échantillon (repris en  $\text{HNO}_3$  0,32M), est tout d'abord introduit dans le désolvateur Apex IR à un débit de  $75\mu\text{L}/\text{min}$  via un micronébuliseur (il est alors transformé en microgouttelettes lors de l'introduction dans l'Apex IR), où il est ensuite désolvaté. L'échantillon ainsi transformé en aérosols liquide est entraîné par un flux d'argon pour être dirigé dans la torche à plasma d'Argon (température du plasma  $>$  à  $8\,000^\circ\text{C}$ ). Dans la région centrale du plasma, l'échantillon est instantanément désolvaté et ionisé (**Figure 20**). Les ions ainsi produits, entrent dans le



spectromètre de masse à travers l'orifice de la pointe du cône « échantillonneur ». Le flux de gaz principal entre ensuite dans la pompe d'interface, tandis que les ions passent dans le cône « écrémeur ». Les ions sont alors extraits du flux de gaz par une lentille d'extraction et sont dirigés dans le système de lentilles de transfert. Dans celui-ci, un système de pompage différentiel en 3 stades est utilisé pour réduire la pression atmosphérique du cône « sample » jusqu'à une pression de  $10^{-8}$  mbar environ après la fente d'entrée de l'analyseur de masses. Le faisceau d'ions est ensuite accéléré à 5keV et sa forme est ajustée grâce à différentes lentilles pour passer dans la fente d'entrée de l'analyseur électrostatique (ESA). L'ESA focalise alors les ions selon des angles divergents en fonction de l'énergie des ions qui sont une nouvelle fois accélérés à 10keV. Les ions vont ensuite traverser un champ électrostatique puis un champ magnétique généré par un aimant qui permettra de disperser les ions selon leur énergie mais aussi selon leur rapport masse/charge. Le système de double focalisation (ESA + aimant) permet alors de regrouper les ions ayant la même masse mais une énergie différente sur le même plan focal du détecteur. Les détecteurs transmettent alors un signal converti en courant électrique et les données sont transférées sur un ordinateur en Volts. A partir de ces signaux nous pouvons donc calculer des compositions isotopiques.

En regardant les compositions isotopiques des sources de fer (cf. **Chapitre 1 Section 3.3**), nous nous apercevons que la mesure que nous allons réaliser au Neptune doit être précise à moins de 0,1‰ pour permettre de discriminer les sources entre elles. Il est donc nécessaire d'obtenir un rendement élevé sur l'ensemble des manipulations et traitements chimiques exercés sur un échantillon pour obtenir une assez grande quantité pour la mesure, d'avoir un blanc négligeable, de connaître le fractionnement instrumental sur les isotopes du fer, que ce soit pendant les traitements chimiques ou pendant les mesures, ainsi que d'éliminer la matrice et les interférences polyatomiques ( $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$  et  $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$  peuvent respectivement produire des interférences sur le  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{58}\text{Fe}$ ) et isobariques (le  $^{54}\text{Cr}$  et le  $^{58}\text{Ni}$  interférant respectivement sur le  $^{54}\text{Fe}$  et le  $^{58}\text{Fe}$ ).

Pour minimiser les interférences polyatomiques d'Ar-O, Ar-OH et Fe-OH, nous avons utilisé un désolvateur (Apex IR) afin de réduire la quantité d' $\text{H}_2\text{O}$  injectée dans le plasma (Anbar et al., 2000; Belshaw et al., 2000). De plus, la mesure en haute résolution permet de résoudre les isotopes du fer de leurs interférences avec Ar-O et Ar-N (**figure 21**, Schoenberg et Von Blanckenburg, 2005; Weyer et Schwieters, 2003). Pour que la mesure soit réalisable en haute résolution il faudrait obtenir un rapport  $M/\Delta M$  (qui représente la résolution de masse) supérieur à 6500 au minimum, et que la largeur du plateau soit supérieure à 140 ppm minimum (cf. **figure 21**). Cependant, nous avons constaté au sein de notre équipe qu'une résolution de 8000 et un plateau de 180ppm étaient nécessaires pour faire de bonnes mesures.  $M/\Delta M$  ainsi que la largeur du plateau sont déterminés de manière graphique lors des réglages de l'appareil.



**Figure 21.** Signaux (en Volts) obtenus pour les masses 54, 56, 57 et 58 (normalisés à l'intensité de la masse 56) en fonction de la masse. L'épaule du pic formé par le fer et ses interférences polyatomiques permet d'effectuer la mesure de chaque collecteur. Weyer et Schwieters (2003)

Pour ce qui est des interférences avec le  $^{54}\text{Cr}$  et le  $^{58}\text{Ni}$ , nous les avons corrigées en mesurant également les isotopes  $^{53}\text{Cr}$  et  $^{60}\text{Ni}$  grâce à la multicollection. Normalement, les étapes de préconcentration et de purification permettent d'éliminer ces éléments en solution. Cependant il reste toujours des traces de chrome et de nickel qu'il est indispensable de corriger. Schoenberg et Von Blanckenburg (2005) ont ainsi déterminé des niveaux critiques de contamination en Cr et Ni au-delà desquels la mesure des isotopes du fer n'est plus satisfaisante. Leur estimation précise que pour un rapport  $^{54}\text{Cr}/^{54}\text{Fe}$  supérieur à 0,1% et/ou pour un rapport  $^{58}\text{Ni}/^{58}\text{Fe}$  supérieur à 1%, il est impossible de corriger de manière satisfaisante les interférences créées sur les isotopes du fer. Ces seuils ne peuvent pas être utilisés ici car nous avons utilisé une méthode au double-spike (voir ci-après), non utilisée par Schoenberg et Von Blanckenburg (2005). Au cours de ma thèse, nous nous sommes penchés sur ces problèmes d'interférences, et avons remarqué que la contrainte sur le Cr imposée par les résultats de Schoenberg et Von Blanckenburg (2005) était en réalité moins forte pour nos échantillons.

Cette observation se base sur les répliqués chimie d'un échantillon dissous, ainsi que sur 2 échantillons de surface prélevés à moins de 20 mètres d'intervalle (donc pouvant être proches isotopiquement). L'interférence du  $^{54}\text{Cr}$  sur le  $^{54}\text{Fe}$  observée pour le répliquat noté A (**Tableau 13**) est de 0,14% pour l'échantillon S2GF11B1 (c'est-à-dire station 2, Cast GoFlo 11, bouteille 1), tandis que celle observée pour le répliquat noté B est de 0,01% pour cet échantillon. Nous pouvons remarquer que les compositions isotopiques de fer dissous de ces répliquats A (-0.13‰) et B (-0.12‰) sont identiques à la vue des incertitudes observées. Par conséquent un niveau de 0,14% d'interférence en  $^{54}\text{Cr}$  sur le  $^{54}\text{Fe}$  ne semble pas compromettant pour la justesse de la mesure, ni pour la précision de la mesure (2SE = 0,05‰). Les 2 échantillons S2GF15B5-6 et S2GF12B6-7 présentent un niveau d'interférence en  $^{54}\text{Cr}$  sur le  $^{54}\text{Fe}$  respectivement de 0,12 et 0.39%. Etant donné que ces échantillons sont proches en terme de profondeur et de

concentration, que les compositions isotopiques de ces 2 échantillons sont proches (0,40 et 0,47‰), et que la précision de la mesure est identique (2SE=0,05‰), nous pouvons considérer qu'un niveau d'interférence de 0.39% en  $^{54}\text{Cr}$  sur le  $^{54}\text{Fe}$  n'est toujours pas compromettant à la fois pour la justesse, ni pour la précision de la mesure en Cr. Par conséquent, nos observations montrent qu'un rapport  $^{54}\text{Cr}/^{54}\text{Fe}$  inférieur à 0,4% peut permettre d'effectuer une mesure de composition isotopique du fer de qualité. N'ayant pas rencontré d'interférences en  $^{58}\text{Ni}$  sur le  $^{58}\text{Fe}$  dépassant les contraintes établies par Schoenberg et Von Blanckenburg (2005), nous avons gardé le niveau de 1% recommandé.

**Tableau 13.** Pourcentage d'interférence du  $^{54}\text{Cr}$  sur le  $^{54}\text{Fe}$  sur 3 échantillons dissous de la mission Bonus-GoodHope. A et B désignent des répliquats de chimie

Échantillon	Profondeur	Répliquat	$^{54}\text{Cr}/^{54}\text{Fe}$ (%)	[DFe] nmol/L	$\delta^{56}\text{DFe}$ (‰)	2SE (‰)
S2GF11B1	1468 m	A	0.14	0.60	-0.13	0.05
	1468 m	B	0.01	0.60	-0.12	0.05
S2GF15B5-6	62.5m	-	0.12	0.13	0.40	0.05
S2GF12B6-7	43.5m	-	0.39	0.09	0.47	0.05

### 5.3.2. Correction du biais de masse

Le biais de masse est un fractionnement isotopique qui est provoqué par les instruments utilisés au niveau de l'interface notamment. Ce fractionnement isotopique est d'environ 3,5% par unité de masse atomique pour le fer sur le Neptune et reste généralement très stable pendant toute la durée des mesures. Ce fractionnement isotopique est donc environ 300 fois supérieur à la précision recherchée pour nos données (de l'ordre de 0,1‰). Il est donc nécessaire de le contrôler et de pouvoir le corriger. Pour cela nous avons combiné deux méthodes : l'encadrement de chaque échantillon par un standard externe (l'IRMM-14 dans notre cas) couplé à la technique du double spike (Lacan et al., 2010). Une autre méthode performante (mais que nous n'avons pas utilisé ici) utilisant un dopage au Ni sera également détaillée.

#### ➤ Encadrement par un standard externe (IRMM-14)

Cette méthode consiste à analyser un standard isotopique avant et après chaque échantillon, en supposant que le biais de masse sur l'échantillon est égal à la moyenne des biais de masse des standards qui encadrent l'échantillon. Cependant, il est nécessaire de la coupler avec une autre méthode, car cette hypothèse est problématique. En effet, bien que nos échantillons soient purifiés du mieux que nous pouvons, il restera toujours des traces de la matrice originelle. Et cette matrice peut produire des effets que l'on ne contrôle pas sur le fractionnement isotopique instrumental. Par conséquent, le fractionnement instrumental peut être complètement différent de celui des standards qui encadrent l'échantillon et la valeur de composition isotopique que l'on calcule serait alors fautive sans aucun moyen de le savoir. De plus, il peut arriver que le plasma soit instable durant la mesure et de la même façon pourrait engendrer un biais de masse différent de celui des standards encadrant.

C'est pour cela que l'on a utilisé la technique du double spike, afin de pouvoir contrôler le fractionnement instrumental de la machine y compris pendant la mesure de l'échantillon.

➤ Dopage au Ni

La méthode consiste à rajouter dans l'échantillon du nickel dont la masse est proche du fer pour évaluer le fractionnement instrumental provoqué sur le fer grâce à celui provoqué sur le nickel (ex. Malinovsky et al., 2003; Poitrasson et Freydier, 2005). Une méthode consistant à rajouter du chrome à l'échantillon a également été mise en place (Kehm et al., 2003; Sharma et al., 2001).

Le principe de cette méthode est de rajouter une solution de Ni à tous les échantillons, et d'utiliser la loi exponentielle de fractionnement de la masse pour retrouver la composition isotopique réelle du fer dans l'échantillon. Cette loi permet d'obtenir les deux équations suivantes (ex : Maréchal et al., 1999; Poitrasson et Freydier, 2005; Russell et al., 1978) :

$$\left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe}}\right)_{\text{mesuré}} = \left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe}}\right)_{\text{vrai}} \times \left(\frac{M^{56}\text{Fe}}{M^{54}\text{Fe}}\right)^{f_{\text{Fe}}} \quad \text{Équation 27.}$$

$$\left(\frac{{}^{61}\text{Ni}}{{}^{60}\text{Ni}}\right)_{\text{mesuré}} = \left(\frac{{}^{61}\text{Ni}}{{}^{60}\text{Ni}}\right)_{\text{vrai}} \times \left(\frac{M^{61}\text{Ni}}{M^{60}\text{Ni}}\right)^{f_{\text{Ni}}} \quad \text{Équation 28.}$$

Où  $f_{\text{Fe}}$  et  $f_{\text{Ni}}$  sont respectivement les coefficients, indépendants de la masse, de la loi exponentielle de fractionnement pour Fe et Ni.  $M^{\text{X}}$  représente la masse molaire de l'isotope i de l'élément X considéré.

Il a été montré qu'en utilisant une régression linéaire dans un graphique  $\ln({}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})$  vs  $\ln({}^{61}\text{Ni}/{}^{60}\text{Ni})$  à chaque session de mesure, la reproductibilité sur les mesures était meilleure (Poitrasson et Freydier, 2005). Cette méthode implique explicitement que les coefficients  $f_{\text{Fe}}$  et  $f_{\text{Ni}}$  sont différents, et ne requiert pas de connaître a priori le biais de masse.

La méthode consiste ensuite à encadrer chaque échantillon d'une solution standard IRMM-14 également dopée en Ni. Par exemple, dans la **figure 22**, l'échantillon considéré est un standard isotopique : l'hématite ETH (Eidgenössische Technische Hochschule, Poitrasson et Freydier, 2005) dopé en Ni.

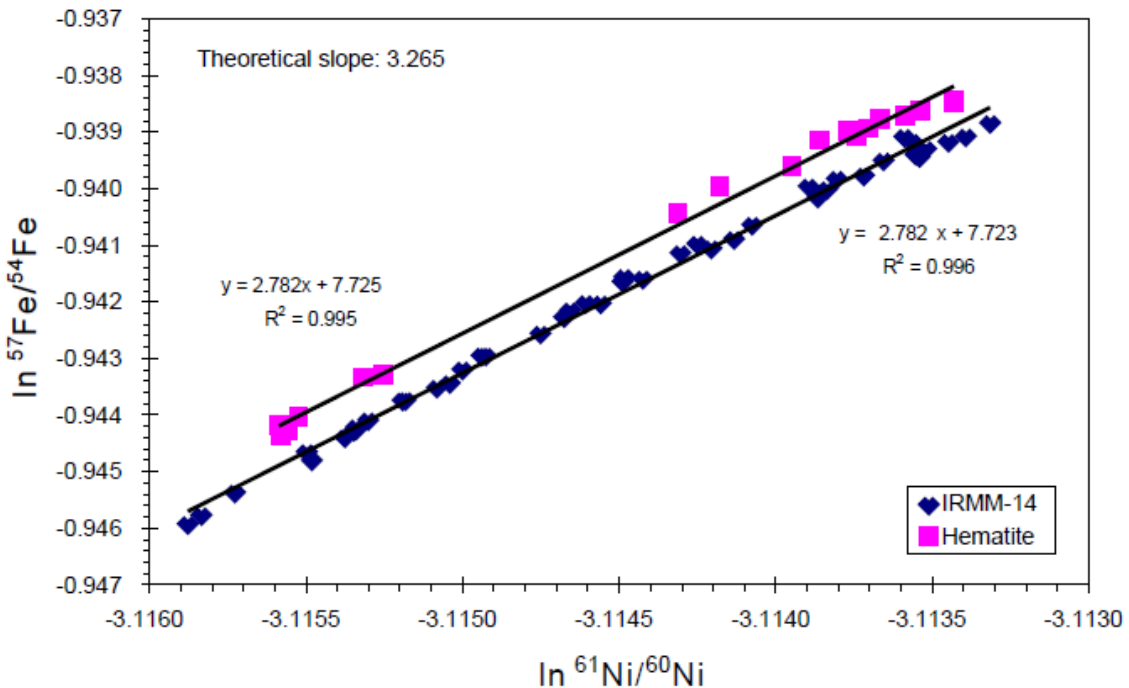
La pente  $m_{\text{S}}$  de la droite est déterminée par régression linéaire dans un graphique  $\ln({}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})$  vs  $\ln({}^{61}\text{Ni}/{}^{60}\text{Ni})$  sur les IRMM (cf. **figure 22**). Ainsi, il est possible de déterminer le rapport  ${}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}$  vrai. La composition isotopique corrigée  $\delta^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}$  est alors déterminée selon l'**équation 29** :

$$\delta \frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} = 10^3 \times \left[ \frac{\exp \left( \left( \ln \left( \frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} \right)_{r\text{IRMM-14}} + \ln \left( \frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} \right)_{\text{éch}} - mS \times \ln \left( \frac{^{61}\text{Ni}}{^{60}\text{Ni}} \right)_{\text{éch}} \right) - \ln \left( \frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} \right)_{m\text{IRMM-14}} - mS \times \ln \left( \frac{^{61}\text{Ni}}{^{60}\text{Ni}} \right)_{m\text{IRMM-14}}}{\left( \frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} \right)_{r\text{IRMM-14}}} - 1 \right]$$

Équation 29.

Et 
$$mS = \frac{f_{\text{Fe}}}{f_{\text{Ni}}} \left( \frac{\ln \left( \frac{M^{56}\text{Fe}}{M^{54}\text{Fe}} \right)}{\ln \left( \frac{M^{61}\text{Ni}}{M^{60}\text{Ni}} \right)} \right)$$
 Équation 30.

Où les indices « éch » et « rIRMM-14 » représentent respectivement la valeur mesurée pour l'échantillon et la valeur recommandée pour l'IRMM-14 (Taylor et al., 1992) et où l'indice « mIRMM-14 » représente la moyenne des rapports isotopiques des 4 solutions IRMM-14 ayant été analysées au plus proche de l'échantillon considéré dans la séquence analytique



**Figure 22.** Rapports non corrigés issus de mesures répétées des standards IRMM-14 et Hématite ETH dopés par une solution standard de Ni. Poitrasson et Freydier (2005)

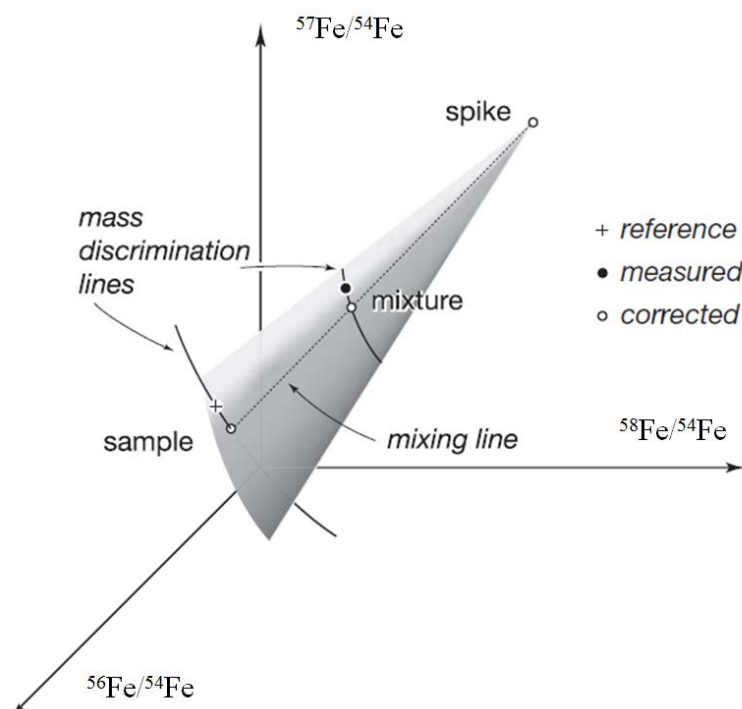
➤ Technique du double spike

La technique du double spike permet de corriger le biais de masse introduit par l'instrument (ex. Dideriksen et al., 2006; Johnson et Beard, 1999; Lacan et al., 2010; Siebert et al., 2001). Pour les isotopes du fer, le principe est d'ajouter à l'échantillon (avant tout traitement chimique) une solution enrichie en 2 isotopes du fer (dans notre cas le  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{58}\text{Fe}$ , mais il est

possible d'ajouter du  $^{54}\text{Fe}$  également) et dont la composition isotopique est connue. Une fois que le mélange est effectué entre l'échantillon et la solution de double spike, la composition isotopique de l'échantillon est en quelque sorte enregistrée dans le mélange. Par conséquent cette méthode possède également l'avantage que toute perte accidentelle ultérieure d'une fraction d'échantillon n'a pas d'influence sur la précision de la mesure. Cette solution de double spike est ajoutée avant la préconcentration des échantillons dissous, et avant l'étape de purification pour les échantillons particuliers (donc après l'attaque acide des filtres). À partir du moment où cette solution est ajoutée, tous les fractionnements isotopiques éventuels qui seraient induits par les traitements chimiques (passage sur résines échangeuses d'ions notamment) pourront être corrigés. Le double spike est également ajouté à la solution d'IRMM-14 (dont la composition isotopique est certifiée) utilisée pour l'encadrement par un standard externe.

Une fois la composition isotopique du mélange échantillon-double spike obtenue, nous appliquons l'algorithme de Siebert et al. (2001) pour retrouver la composition isotopique réelle de l'échantillon. Cet algorithme permet de résoudre la composition isotopique réelle de l'échantillon, de façon géométrique grâce à la composition isotopique calibrée du double spike, à la composition isotopique du standard IRMM-14, et à celle mesurée du mélange échantillon-double spike. La **figure 23** représente l'espace tridimensionnel dans lequel on retrouve ces compositions isotopiques. À partir de la loi de fractionnement isotopique dépendant de la masse, et de la mesure de la composition isotopique du mélange, on obtient la courbe du mélange fractionné (courbe noire sur la **figure 23**). Grâce à la composition isotopique du spike qui est connue, et à cette courbe de mélange on obtient la surface grisée. Puis grâce à la composition isotopique du standard IRMM-14 et de la loi de fractionnement dépendant de la masse, on en déduit la courbe de fractionnement de l'échantillon non spiké naturel. L'intersection de cette courbe avec la surface grisée détermine alors la composition isotopique réelle de notre échantillon.

La composition du double spike utilisé pour nos mesures a été déterminée et optimisée par Lacan et al. (2010). Elle consiste en une solution composée de 0,11% de  $^{54}\text{Fe}$ , 3,21% de  $^{56}\text{Fe}$ , 59,18% de  $^{57}\text{Fe}$  et de 37,50% de  $^{58}\text{Fe}$ . Elle fut d'abord ajoutée aux échantillons particuliers (de toutes les stations de la mission BGH) et aux échantillons dissous (stations S1 et S4 de la mission BGH) de manière à avoir environ 50% de Fe naturel et 50% de Fe venant du double spike. Cependant, nous avons corrigé ce rapport pour les échantillons dissous des stations S2, S3 et S5 en augmentant la quantité de double spike ajouté selon les résultats de John (2012). Nous avons donc fait en sorte d'obtenir environ entre 25 et 33% de Fe naturel et entre 67 et 75% de Fe venant du double spike.



**Figure 23.** Représentation de la méthode avec une solution de double spike enrichie en  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{58}\text{Fe}$  permettant de retrouver la composition isotopique réelle d'un échantillon à partir de la composition isotopique du mélange échantillon -double spike. Les lois de fractionnement dépendant de la masse sont représentées par les courbes en trait plein. La courbe contenant la composition isotopique mesurée (point noir) correspond au fractionnement instrumental, et celle contenant la composition isotopique vraie du standard (croix noire) correspond au fractionnement de l'échantillon non spiké. La ligne droite en pointillés représente la courbe de mélange entre la composition isotopique du double spike et celle de l'échantillon vrai. Adapté d'Albarède et Beard (2004).

Une fois les conditions de largeur de plateau et de résolution remplies, nous passons une étape supplémentaire de contrôle. Il est en effet nécessaire de remplir certaines conditions avant de pouvoir lancer une séquence de mesure. Nous cherchons à obtenir une précision interne en 2SE inférieure à 0,1‰. Pour cela nous nous sommes assurés qu'avant chaque lancement de séquence l'erreur interne en 1SE était inférieure à  $4 \cdot 10^{-5}$  en analysant une solution pure de fer faite-maison. Si l'erreur interne 1SE (que l'on peut monitorer au cours de la mesure) est supérieure à  $4 \cdot 10^{-5}$ , alors il faut reprendre les réglages de la machine afin d'optimiser au maximum le signal (en terme de sensibilité et de stabilité). Si cette étape est validée, alors il faut vérifier que les mesures sont reproductibles à moins de 0,09‰. Pour cela, nous lançons une séquence de 6 hématites double spikées (avec un IRMM-14 double spiké entre chaque hématite), dont on définit la composition isotopique grâce à l'algorithme de Siebert et al. (2001). Si la reproductibilité sur ces hématites est supérieure à 0,09‰, nous ne pouvons pas lancer la séquence, et une étape supplémentaire d'optimisation des signaux (ainsi qu'éventuellement de la position des cages) est nécessaire. Enfin, une fois que nous obtenons une reproductibilité inférieure à 0,09‰, avec une composition isotopique moyenne de l'hématite à  $+0,53 \pm 0,07$ ‰ (voir **section 5.3.3**), nous pouvons lancer la séquence de mesure sur les échantillons.

### 5.3.3. Validation des données

Il existe plusieurs moyens pour valider les données que nous avons obtenues avec la méthode du double-spike. Nous évoquerons notamment la reproductibilité sur le long terme basée sur des mesures répétées d'hématite, les répliquats de prélèvement et de chimie que nous avons effectués et l'intercalibration GEOTRACES.

#### ➤ Hématites

Lors de chaque session de mesure, nous avons mesuré un standard isotopique fait-maison Hématite afin de déterminer à la fois la justesse de la mesure, mais également sa reproductibilité. Chaque session de mesure débute par plusieurs mesures de ce standard (de 3 à 6 mesures répétées), pour vérifier que nos réglages sont optimaux et alors poursuivre les mesures sur nos échantillons. Lors des mesures des échantillons selon la méthode du double spike, les hématites étaient placées tous les 2 échantillons, dans une séquence de ce type : « ...Blanc - IRMM - blanc - Hématite - blanc - IRMM - blanc - Échantillon - blanc - IRMM - blanc - Échantillon - blanc - IRMM - blanc - Hématite - blanc - IRMM... ».

Nos analyses répétées de cette hématite (qui est parfois dénommée Milhas pour son lieu de prélèvement dans les Pyrénées, où bien ETH) donnent une composition isotopique moyenne de  $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{Hem-ETH}} = +0.52 \pm 0.07\text{‰}$ , (2SD, n=113), ce qui est en parfait accord avec des mesures de ce même standard par d'autres équipes de différents laboratoires à travers le monde avec une valeur moyenne de  $+0,53 \pm 0.07\text{‰}$  (2SD) (compilation de Lacan et al., 2010 à partir de : De Jong et al., 2007; Dideriksen et al., 2006; Fehr et al., 2008; Levasseur et al., 2004; Poitrasson et Freydisier, 2005; Poitrasson et al., 2014).

Cette étape de validation nous permet donc de contrôler la reproductibilité sur le long terme, nous assurant alors que les mesures réalisées au Neptune sont justes et non biaisées sur ce standard.

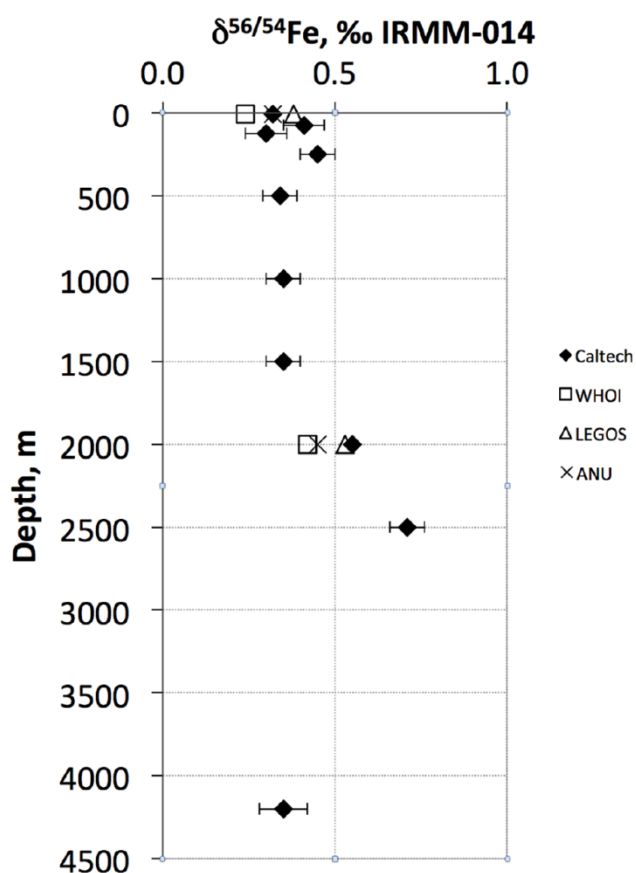
#### ➤ Répliquats de prélèvement et de chimie

Durant la campagne Bonus-GoodHope, 2 répliquats de prélèvement ont été réalisés, respectivement à environ 2035m en S3 et à environ 430m en S4. Ces répliquats montrent une reproductibilité moyenne de  $\pm 0,04\text{‰}$  (respectivement  $\pm 0,018\text{‰}$  et  $\pm 0,071\text{‰}$ ). Nous avons par la suite réalisé des répliquats de chimie une fois les échantillons rapportés à notre laboratoire. Il s'agissait de diviser en 2 ou 3 les échantillons dissous avant tout traitement chimique. Ainsi, 14 duplicats et 2 triplicats ont été réalisés, dont la reproductibilité varie de  $\pm 0,0003$  à  $\pm 0,15\text{‰}$ , avec une moyenne de  $\pm 0,05\text{‰}$ . Cette étape de validation nous permet donc de contrôler tout type de contamination accidentelle des échantillons qui aurait pu modifier conséquemment la composition isotopique de celui-ci.



➤ Intercalibration GEOTRACES

Avant le début de ma thèse, une intercalibration organisée par GEOTRACES s'est déroulée, pendant laquelle 4 laboratoires (2 en France, un aux Etats-Unis et un en Australie) ont participé à la mesure de la composition isotopique du fer dans l'eau de mer (Boyle et al., 2012). Les échantillons que notre équipe avait reçus ont alors subi les traitements chimiques développés par Amandine Radic durant sa thèse. Ces échantillons provenaient du site BATS dans l'Atlantique Nord-Est, et l'équipe du LEGOS a réalisé l'analyse des compositions isotopiques sur 2 échantillons : l'un avait été prélevé en surface (7m) et l'autre en profondeur dans l'eau profonde Nord-Atlantique (NADW à 2000m). Les résultats de cette intercalibration sont présentés à la **figure 24**.



**Figure 24.** Résultats de l'intercalibration GEOTRACES pour la composition isotopique du fer dissous au site BATS. Caltech (USA), WHOI (USA), LEGOS (France) et ANU (Australie) sont les 4 laboratoires ayant participé à cette intercalibration.

Nous pouvons voir que les résultats des 4 laboratoires sont en très bon accord entre eux, ce qui permet de qualifier cette intercalibration de véritable succès, et de confirmer que le protocole mis en place dans notre équipe permet de mesurer avec précision la composition isotopique du fer dissous dans l'eau de mer.



## **CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION**

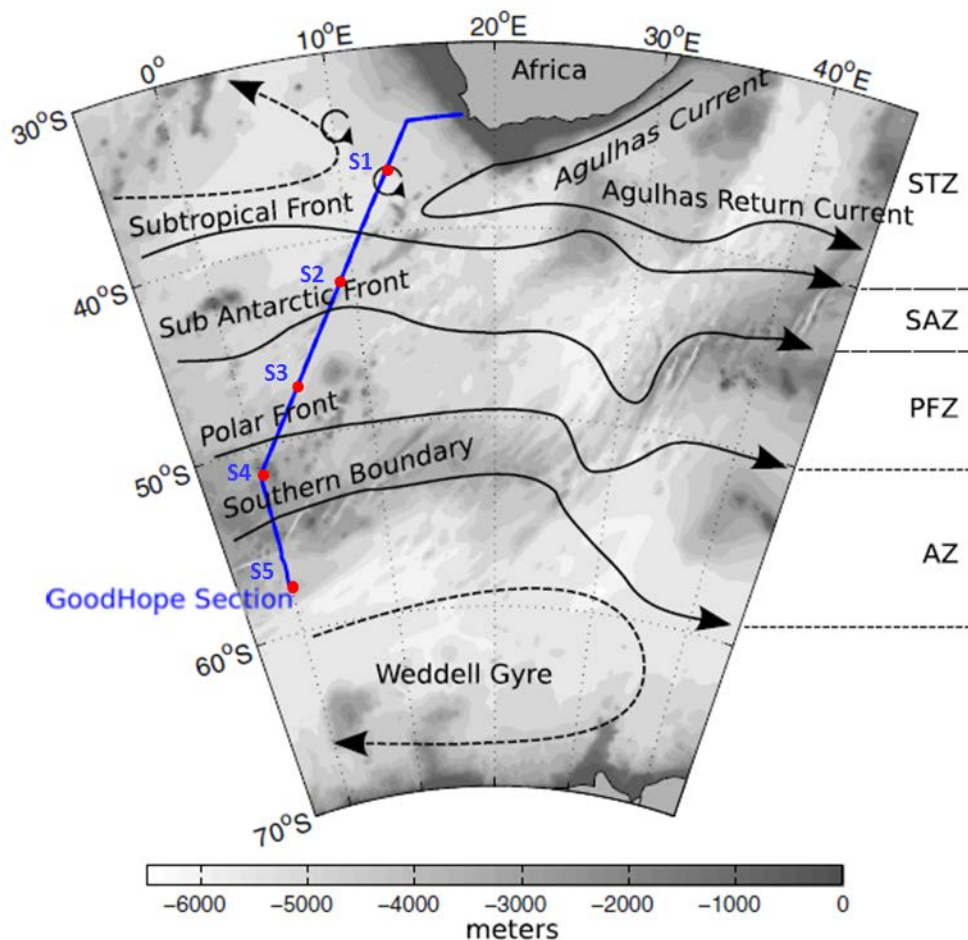
<b>1. Présentation générale de la zone d'étude.</b> .....	83
1.1. Contexte hydrodynamique .....	83
1.2. Caractéristiques biogéochimiques sur la section .....	87
1.3. Comportement du fer dans l'océan austral .....	88
<b>2. Résultats sur le fer dissous</b> .....	89
<b>3. Résultats sur le fer particulaire</b> .....	92
3.1. Observation de filtres au MEB .....	92
3.2. Concentration et compositions isotopiques du fer particulaire .....	94
<b>4. Sources et cycle du fer dans l'océan Austral, secteur Atlantique</b> .....	96
4.1. Sources de fer dans l'océan Austral, secteur Atlantique.....	96
4.1.1. Origine du fer particulaire .....	99
4.1.2. Source sédimentaire de fer dans le domaine subtropical (S1 et S2).....	103
4.1.3. Sources de fer profond dans les stations S3, S4 et S5 .....	104
4.1.4. Estimation de la composition isotopique du PFe lithogénique en surface ...	108
4.2. Cycle interne du fer dans l'océan austral .....	112
4.2.1. Fractionnement isotopique pendant l'assimilation biologique.....	112
4.2.2. Iron isotopes evidence different internal iron sources in the intermediate and deep Ocean. (Abadie et al., soumis à Nature Communications).....	115
4.2.3. Evolution du $\delta^{56}\text{Fe}$ dans les eaux profondes.....	135
4.2.4. Evolution du $\delta^{56}\text{Fe}$ dans les eaux intermédiaires.....	141
4.3. La signature isotopique du DFe peut-elle être conservée sur de longues distances ? .....	147
4.4. Estimation de la contribution de chaque source de fer dans l'océan Austral .....	149

## CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 1. Présentation générale de la zone d'étude.

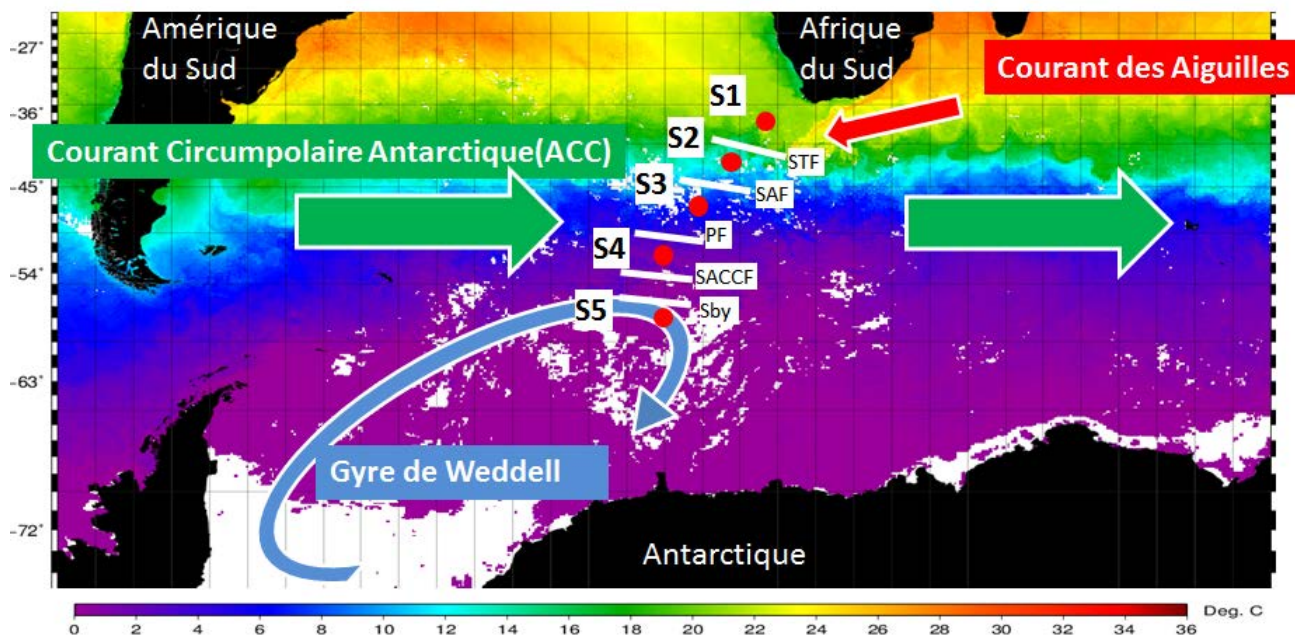
#### 1.1. Contexte hydrodynamique

**Figure 25.** Carte de bathymétrie (en mètres) de la région de la mission Bonus-GoodHope. Les 5 stations



d'échantillonnages (S1 à S5) sont indiquées ainsi que les principaux fronts et les principales zones (domaines dans le texte). STZ = Zone Subtropicale ; SAZ = Zone Subantarctique ; PFZ : Zone du Front Polaire ; AZ : Zone Antarctique. Adapté de Faure et al. (2011).

La **figure 25** montre les principaux fronts et domaines océaniques traversés durant la campagne Bonus-GoodHope, tandis que la **figure 26** présente une vue plus large de la zone avec les principaux courants qui circulent dans notre zone d'étude.



**Figure 26.** Carte de température de surface (en °C) du CCAR data viewer utilisant les données du GHRSSST (Group for High Resolution Sea Surface Temperature). Les stations S1 à S5 sont les stations de prélèvements pour les isotopes du fer. Vision simplifiée des principaux courants.

Du nord au sud, les domaines suivants peuvent être repérés :

- le domaine subtropical limité au sud par le front subtropical (STF).
- le domaine du courant circumpolaire antarctique (ACC) qui incorpore le front polaire (PF) et le front sud de l'ACC (SACCF), et qui est limité au nord par le front subantarctique (SAF) et au sud par la « limite sud » de l'ACC (Southern Boundary, SBy).
- le domaine de la Gyre de la mer de Weddell limité au nord par la SBy.

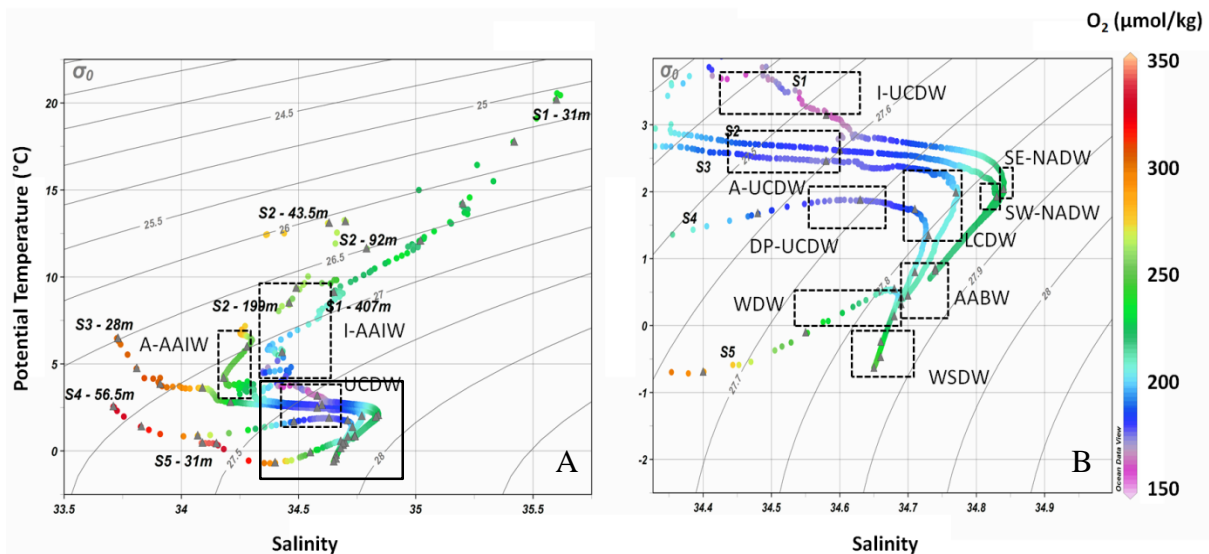
Pour rappel, nos échantillons ont été prélevés aux « Super Stations », de S1 à S5. Une description détaillée des masses d'eau et des courants peut être trouvée dans l'article de Bown et al. (2011) que je résume ci-après.

Au nord du STF (contenant la station S1), les eaux de surface proviennent de l'océan Indien sous l'influence du courant des Aiguilles (**figure 26**) et sont caractérisées par des températures potentielles  $\theta > 10^{\circ}\text{C}$  et des salinités  $S > 34.5$  (**Figure 27A**). Dans la zone subantarctique (entre le STF et le SAF, incorporant la station S2), les températures et salinités des eaux de surface sont également caractéristiques des eaux Indiennes subtropicales.

Dans la zone du front polaire (PFZ, entre le SAF et le PF), les températures de surface diminuent de  $\theta \sim 6^{\circ}\text{C}$  (pour la station S3) jusqu'à  $2^{\circ}\text{C}$  (station S4), avec de très faibles salinités ( $S < 33.8$ ).

Dans la zone antarctique (entre le PF et le continent Antarctique), les températures de surface diminuent jusqu'à  $\theta \sim 0^{\circ}\text{C}$  (station S5), et les salinités augmentent légèrement ( $S = 34$  au niveau de la station S5).

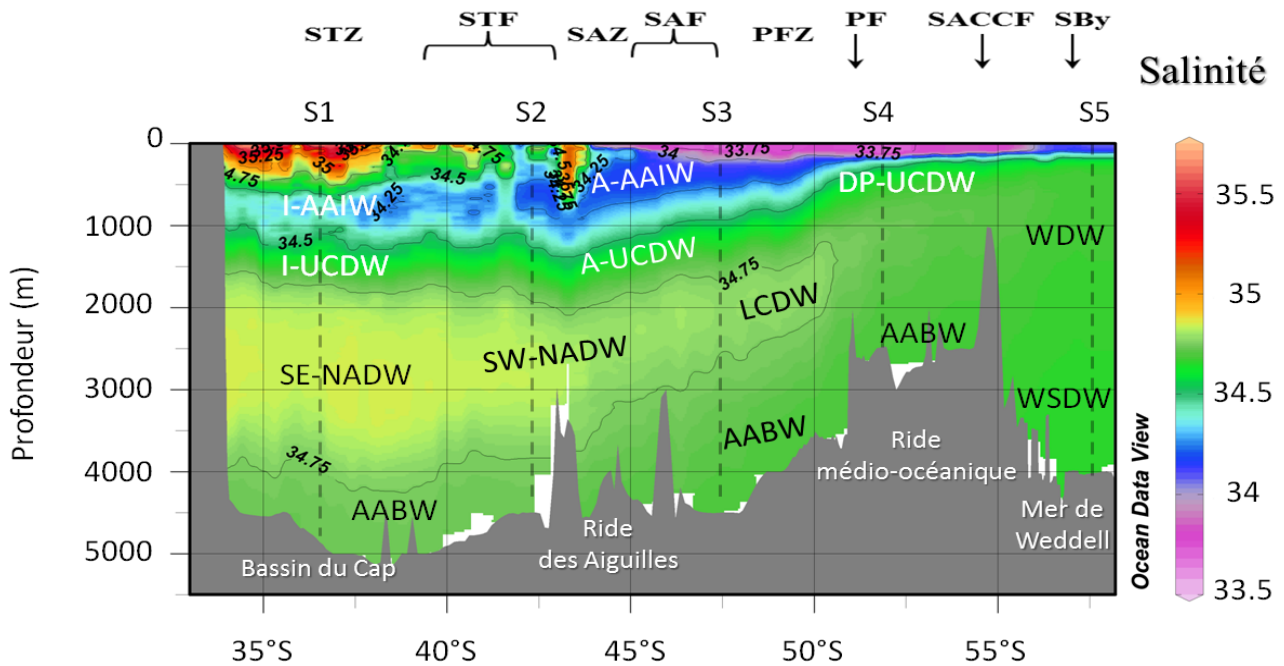
Plusieurs masses d'eau circulent le long de cette section australe, et peuvent être identifiées dans un diagramme température potentielle vs salinité (**figure 27**) et sont également reportées sur la **figure 28** représentant la distribution de la salinité sur cette section.



**Figure 27.** A) Diagramme Température potentielle ( $\theta$  en  $^{\circ}\text{C}$ ) vs Salinité(S). Les densités potentielles ( $\sigma_{\theta}$  en  $\text{kg/m}^3$ ), et les concentrations en oxygène dissous ( $\mu\text{mol/kg}$ ) sont également représentées. B) Zoom du rectangle noir en trait plein de A). La profondeur de certains échantillons prélevés pour les isotopes du fer (triangles gris) et les domaines des masses d'eau (rectangles en pointillés) sont identifiés sur le diagramme. Ces figures ont été réalisées sur le logiciel Ocean Data View (Schlitzer, 2009).

- **L'eau antarctique intermédiaire (AAIW)** est identifiée par un minimum de salinité ( $S < 34.3$ , Arhan et al., 2011) entre 300 et 600m ( $\sigma_{\theta} \sim 27.11 \text{kg/m}^3$ ). Au niveau de la station S1, elle prend son origine dans l'océan Indien, on la note alors **I-AAIW** (**figure 27 A** ; Gordon et al., 1992), alors que pour les stations S2 et S3, elle provient de la région subantarctique dans le sud-ouest de l'océan Atlantique et est alors notée **A-AAIW** (**figure 27 A** ; Piola et Gordon, 1989). L'AAIW subducte vers le Nord au niveau du PF (**figure 28**). À noter que les **eaux centrales d'origine indienne (CW)**, non représentées) sont présentes entre 100 et 450m sur la station S1 avec des températures comprises entre 9 et  $15^{\circ}\text{C}$  et des salinités élevées entre 34,6 et 35,2.

- **L'eau profonde circumpolaire supérieure (UCDW)** est caractérisée par un minimum d'oxygène (160-180  $\mu\text{mol/kg}$ ). Elle est vraisemblablement transportée par le courant des Aiguilles en S1, avec des eaux d'origine Indienne (**I-UCDW**), tandis qu'en S2 et S3 elle provient du sud-ouest de l'océan Atlantique après une excursion vers le nord depuis le passage de Drake (**A-UCDW** ; Whitworth et Nowlin, 1987). En S4, l'UCDW provient directement du passage de Drake (entre la pointe sud de l'Argentine et la péninsule Antarctique, **figure 26**) et est donc notée **DP-UCDW** (Whitworth et Nowlin, 1987) sur les **figures 27B et 28**.



**Figure 28.** Section de salinité lors de la mission Bonus-GoodHope (2008). Les principales masses d'eau et les fronts océaniques sont représentés. STZ = Zone subtropicale ; STF= Front Subtropical ; SAZ= Zone Subantarctique ; SAF= Front Subantarctique ; PFZ= Zone du Front Polaire ; PF=Front Polaire ; SACCF= Front Sud du Courant Circumpolaire Antarctique (ACC) ; SBy = Limite Sud de l'ACC. Masses d'eau : voir texte pour détails. Figures réalisées sur le logiciel Ocean Data View (Schlitzer, 2009).

- **L'eau profonde Nord-Atlantique (NADW)** retrouvée à environ 3000m de profondeur en S1, a auparavant coulé le long de la marge Africaine depuis l'Atlantique en suivant ce que l'on appelle la « route sud-est » (SE-NADW ; Arhan et al., 2011; Gladyshev et al., 2008). Elle est caractérisée par un maximum de salinité en profondeur ( $S > 34.8$ ). Cette masse d'eau est également retrouvée en S2 mais a suivi une trajectoire différente de celle arrivant en S1, en longeant la marge Sud-Américaine, avant de bifurquer vers la station S2 en suivant ce que l'on appelle la « route sud-ouest » (SW-NADW ; Whitworth et Nowlin, 1987).

- **L'eau profonde circumpolaire inférieure (LCDW)** est associée au maximum de salinité en profondeur des stations S3 et S4. Elle serait originaire du mélange entre la NADW et les eaux de fond du courant circumpolaire Antarctique (AABW et UCDW par exemple).

- **L'eau de fond Antarctique (AABW)** est retrouvée au fond de chaque station et est caractérisée par un minimum à la fois en température potentielle mais également en salinité, comparé aux masses d'eau sus-jacentes. Cette eau semble prendre son origine le long de la pente de la marge Antarctique, principalement dans la mer de Weddell et dans la mer de Ross, où les eaux de surface subductent en raison de leur densité (faibles salinités et températures) et de l'action des vents de surface. Elle s'écoule ensuite lentement vers le Nord contrainte par la topographie des fonds marins.

- **L'eau chaude profonde (WDW)** caractérisée par des températures potentielles  $\theta > 0^{\circ}\text{C}$  et **l'eau profonde de la mer de Weddell (WSDW)** ayant des températures  $\theta$  entre 0,7

et 0°C sont des eaux typiques de la Gyre de Weddell. Il est à noter que l'AABW peut être parfois considérée comme de la WSDW modifiée.

## 1.2. Caractéristiques biogéochimiques sur la section

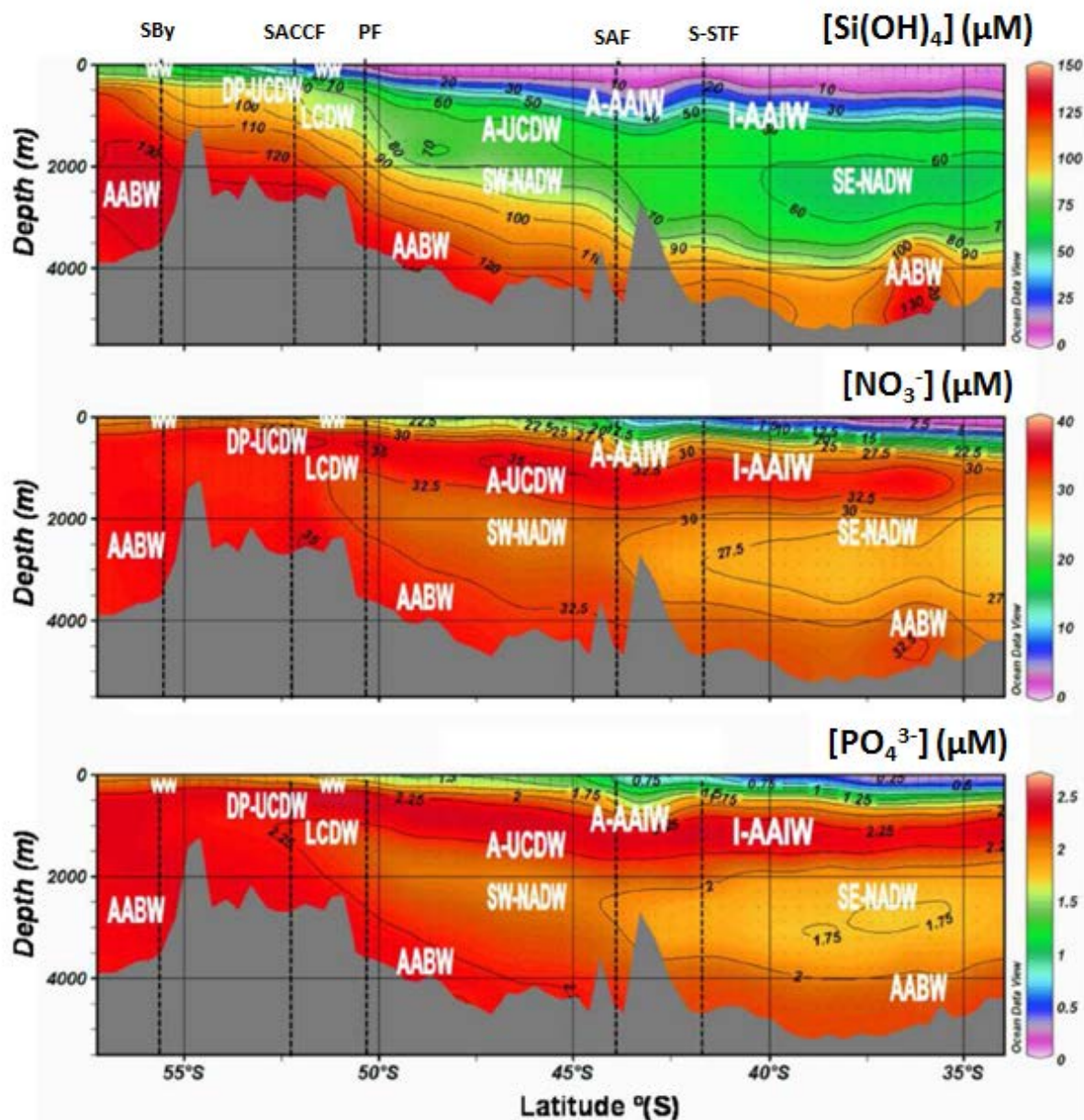
Les caractéristiques biogéochimiques détaillées de la section traversée par la mission BGH peuvent être retrouvées dans l'article de Le Moigne et al. (2013) et son résumé ci-après.

Dans les domaines subantarctique et subtropical (S1 et S2), les silicates, les nitrates et les phosphates sont présents à des concentrations très faibles dans les premiers 200m de la colonne d'eau (**Figure 29**, Le Moigne et al., 2013). Les données de chlorophylle *a* (Chl *a*) y montrent un maximum de concentration qui est typique des conditions des systèmes oligotrophes, où les nanoflagellés et les dinoflagellés sont les espèces dominantes de phytoplancton (Beker et Boye, 2010). Le maximum de Chl *a* est trouvé à 50m en S1 et en S2. Un faible taux de transfert de carbone vers la zone mésopélagique est également observé dans ce domaine (Joubert et al., 2011; Planchon et al., 2013).

Dans la partie nord du domaine de l'ACC (station S3), un déficit de silicates a pu être observé pendant la saison de floraison estivale dans la zone du front polaire, alors que les nitrates et les phosphates ne sont pas complètement consommés (**Figure 29**, Le Moigne et al., 2013). C'est dans ce domaine que se trouve la zone HNLC. Dans la partie sud du domaine de l'ACC (station S4), de forts niveaux de concentrations en silicate, phosphate et nitrate ont été observés pendant la période de la campagne (fin de l'été Austral), et sont associés à de très faibles concentrations en Chl *a* et phaeopigments. Ces données suggèrent qu'un bloom de diatomées a précédemment eu lieu le long du front polaire pendant la période de floraison. Le maximum de Chl *a* est trouvé sur les 60 premiers mètres de la station S3 et sur les 125 premiers mètres de la station S4. L'export de carbone vers la zone mésopélagique dans cette zone semble particulièrement efficace (Planchon et al., 2013).

Enfin, dans la Gyre de Weddell (station S5), les silicates sont moins consommés que dans le domaine de l'ACC, et les concentrations en Chl *a* et en phaeopigments augmentent légèrement. Ceci suggère que les prélèvements ont été effectués pendant un stage avancé d'un bloom de diatomées relativement mineur. Cette hypothèse est confirmée par les observations de frustules dégradés qui contiennent des assemblages phytoplanctoniques dominés par les diatomées sans ou avec très peu de chloroplaste (Beker et Boye, 2010). Sur la station S5, le maximum de Chl *a* est trouvé dans les 50 premiers mètres, et l'export de carbone dans la zone mésopélagique de la Gyre de Weddell semble comparable à celui du domaine de l'ACC (Planchon et al., 2013).





**Figure 29.** Sections des concentrations en silicates ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ), nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) et phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). L'échelle de latitude est inversée par rapport aux autres graphiques. Le sud est à gauche. D'après Le Moigne et al. (2013).

### 1.3. Comportement du fer dans l'océan austral

L'ACC est un très fort courant s'écoulant vers l'Est et connectant les eaux des océans Atlantique, Indien et Pacifique. Il peut par conséquent amener du fer provenant de chaque océan. Il semblerait que l'océan Atlantique fournisse plus de fer à l'océan Austral que ne le fait l'océan Indien. Ces différences pourraient être dues à des différences biologiques ainsi qu'aux sources de fer intrinsèques à ces deux océans (Tagliabue et al., 2012). Les sources possibles de fer à l'océan austral seraient les aérosols issus des poussières des déserts de Patagonie, d'Afrique du Sud et d'Australie (ex. Boyd et al., 2004; Tagliabue et al., 2012), les marges de certaines îles telles que les îles de Géorgie du Sud (Boyd et Ellwood, 2010; Chever et al., 2010a; Klunder et al., 2011), la dissolution et/ou la remobilisation de sédiments depuis la marge sud-

africaine (Chever et al., 2010a; Roy-Barman et al., 2013), les cheminées hydrothermales de la ride médio-océanique de la région de Bouvet (Klunder et al., 2011), ainsi que de la diffusion latérale de fer depuis les glaciers de l'Antarctique (Gerringa et al., 2012). La production biologique de Fe(II) dans les eaux de surface peut également être une source de fer dissous *in situ*, de même que la reminéralisation de la matière organique dans les eaux plus profondes, qui coïncident avec les maxima de concentration en Fe(II) à ces profondeurs (Sarhou et al., 2011).

## 2. Résultats sur le fer dissous

Toutes les mesures de compositions isotopiques de fer dissous pour la mission Bonus-GoodHope sont reportées dans le **tableau 14**.

Les reproductibilités des mesures reportées dans le **tableau 14** correspondent à 2 fois l'écart-type (2SD, erreur externe), soit à 95% d'intervalle de confiance, sur les 113 mesures répétées pendant 2 ans du standard hématite-ETH (c'est-à-dire dans notre cas  $\pm 0,07\%$ , cf. **section 5.3.3 du Chapitre 2**).

Nous aurions également pu reporter ces reproductibilités en termes d'erreur interne (2SE). Ces dernières varient entre  $\pm 0,03$  et  $\pm 0,09\%$ . La reproductibilité sur les répliqués de chimie est en moyenne de  $\pm 0,05\%$  (14 duplicats et 2 triplicats), et varie de  $\pm 0,0003$  à  $\pm 0,15\%$ , tandis que les répliqués de prélèvement montrent une reproductibilité de  $\pm 0,04\%$  ( $n=2$ ). C'est la reproductibilité interne (2SE) ou l'écart type entre les répliqués de chimie qui est reportée dans le **tableau 14** lorsque ceux-ci sont supérieurs à la reproductibilité externe ( $\pm 0,07\%$ , 2SD sur les hématites).

Les concentrations en fer dissous [DFe] varient de 0,05 nmol/L (station S4 à 56m et 130m et station S5 à 31m) à 0,90 nmol/L (station S2 à 2930m). En surface, elles diminuent du nord vers le sud de 0,18 nmol/L en S1 à 0,05 nmol/L en S4 et S5. Sur tous les profils, nous retrouvons un minimum en [DFe] en (sub-)surface, puis globalement une augmentation progressive en profondeur.

Les compositions isotopiques du fer dissous  $\delta^{56}\text{DFe}$  varient de  $-0,74 \pm 0,07\%$  (à 205m à la station S5) à  $+0,47 \pm 0,07\%$  (à 43m à la station S2). Sur chaque station, nous observons un enrichissement frappant en isotopes légers ( $\delta^{56}\text{DFe} < 0$ ) de la surface vers les profondeurs intermédiaires, contrastant fortement avec un enrichissement en isotopes lourds entre les profondeurs intermédiaires et les échantillons de fond.

**Tableau 14.** Concentrations et compositions isotopiques du fer dissous (relatives au standard IRMM-14) des stations S1 à S5 de la mission Bonus-GoodHope (2008). Les données de températures potentielles ( $\theta$ ), salinité, densité ( $\sigma_\theta$ ), oxygène et utilisation apparente de l'eau l'oxygène (AOU) provenant des CTD sont également reportées. Les répliqués de type a, b, c sont des répliqués de chimie, tandis que ceux de type 1, 2, 3 sont des répliqués de Neptune. Les données en italiques correspondent aux moyennes des répliqués. L'incertitude sur la mesure correspond au 2SE lorsque celui-ci est supérieur à la reproductibilité externe (ici 0,07‰ pour  $\delta^{56}\text{DFe}$ ) obtenu sur des mesures répétées du standard Hématite-ETH. ND signifie que l'échantillon n'a pas pu être analysé correctement.

Cast	Bouteille	Profondeur	$\theta$	Salinité	$\sigma_\theta$	[O2]	AOU	Masse	Répliquats	[DFe]	$\delta^{56}\text{DFe}$	2SD
	GoFlo	(m)	(°C)		(kg/m <sup>3</sup> )	( $\mu\text{mol/kg}$ )	( $\mu\text{mol/kg}$ )	d'eau		(nM)	(‰)	(‰)
<b>Super 1, 13.121°E/36.523°S, station 18, Cast GoFlo 8-10, 22/02/2008, Profondeur du fond = 4920 m.</b>												
<b>Données de Radic (2011)</b>												
8	10	31	20.16	35.60	25.18	232.6	-18.7		a	<i>0.18</i>	<i>0.06</i>	
									b	<i>0.17</i>	<i>0.02</i>	
									<i>moyenne</i>	<i>0.18</i>	<i>0.04</i>	<b>0.09</b>
	8	51	17.74	35.42	25.66	230.1	-3.1		-	<i>0.31</i>	<i>0.18</i>	<b>0.07</b>
	7	102	14.19	35.20	26.31	218.7	21.6	CW	-	<i>0.25</i>	<i>0.10</i>	<b>0.07</b>
	6	203	12.05	35.02	26.60	222.9	32.6	CW	-	<i>0.29</i>	<i>0.09</i>	<b>0.07</b>
	5	407	9.10	34.65	26.84	228.9	62.2	CW	-	<i>0.36</i>	<i>0.21</i>	<b>0.07</b>
	4	763	5.65	34.43	27.16	197.4	96	I-AAIW	a	0.59	-0.18	
									b	0.59	-0.16	
									<i>moyenne</i>	<i>0.59</i>	<i>-0.17</i>	<b>0.07</b>
	3	1271	3.14	34.58	27.55	164.9	160.8	UCDW	a	0.60	-0.13	
									b	0.60	-0.11	
									<i>moyenne</i>	<i>0.60</i>	<i>-0.12</i>	<b>0.07</b>
	2	2797	2.06	34.84	27.84	225.8	108.5	SE-NADW	a	0.70	0.26	
									b	0.75	0.28	
									<i>moyenne</i>	<i>0.72</i>	<i>0.27</i>	<b>0.07</b>
	1	4068	0.84	34.74	27.85	217.3	128.7	AABW	a	0.59	0.20	
									b1	0.57	0.22	
									b2	0.57	0.20	
									<i>moyenne</i>	<i>0.58</i>	<i>0.21</i>	<b>0.07</b>
<b>Super 2, 8.928°E/42.469°S, station 34, Cast GoFlo 10-11-12-15, 28/02/2008, Profondeur de fond = 4500 m</b>												
12	6-7	43.5	13.08	34.63	26.09	271.6	-7.4		-	<b>0.09</b>	<b>0.47</b>	<b>0.07</b>
15	5-6	62.5	13.17	34.70	26.13	264.6	5.7		1	0.13	0.41	
									2	0.13	0.39	
									<i>moyenne</i>	<i>0.13</i>	<i>0.40</i>	<b>0.07</b>
12	4	92	11.61	34.79	26.51	257.4	18.5		-	<b>0.12</b>	<b>0.02</b>	<b>0.07</b>
	2	127	9.35	34.49	26.67	264	19.8		-	<b>0.11</b>	<b>-0.04</b>	<b>0.07</b>
	1	199	8.49	34.46	26.78	259.9	30.1		-	<b>0.17</b>	<b>-0.19</b>	<b>0.07</b>
11	8	399	5.96	34.28	27.00	248.5	56.3	A-AAIW	-	<b>0.36</b>	<b>-0.20</b>	<b>0.07</b>
	5	619	4.17	34.18	27.13	254.1	67.2	A-AAIW	a	0.45	-0.27	
									b	0.45	-0.27	
									<i>moyenne</i>	<i>0.45</i>	<i>-0.27</i>	<b>0.07</b>
	1	1468	2.62	34.60	27.61	180.8	148.4	A-UCDW	a	0.60	-0.12	
									b	0.60	-0.13	
									<i>moyenne</i>	<i>0.60</i>	<i>-0.12</i>	<b>0.07</b>
10	6	2930	1.92	34.83	27.86	226.1	111	SW-NADW	a	0.86	0.28	
									b1	0.92	0.22	
									b2	0.92	0.18	
									<i>moyenne</i>	<i>0.90</i>	<i>0.17</i>	<b>0.11</b>
	1	4018	0.77	34.74	27.88	218.8	127.5	AABW	1	0.65	0.27	
									2	0.65	0.29	
									3	0.65	0.28	
									<i>moyenne</i>	<i>0.65</i>	<i>0.28</i>	<b>0.07</b>
<b>Super 3, 4.376°E/47.554°S, station 48, Cast GoFlo 20-24, 06/03/2008, Profondeur de fond = 4400 m</b>												
24	9-10	28	6.45	33.73	26.49	301.5	-1.8		-	<b>0.09</b>	<b>-0.01</b>	<b>0.07</b>
	7-8	53.5	6.44	33.73	26.49	301.3	-1.1		-	<b>0.06</b>	ND	
	5	101	4.72	33.81	26.76	304.1	9.2		-	<b>0.10</b>	<b>0.26</b>	<b>0.07</b>
	4	152	3.81	33.91	26.94	304.2	13.9		-	<b>0.10</b>	<b>-0.13</b>	<b>0.07</b>
	3	253	3.60	34.09	27.11	272.2	49.6	A-AAIW	-	<b>0.22</b>	<b>-0.23</b>	<b>0.07</b>
	2	504	2.78	34.21	27.28	235.2	100	A-AAIW	a	0.29	-0.39	

									b	0.30	-0.35	
									<i>moyenne</i>	<b>0.30</b>	<b>-0.37</b>	<b>0.07</b>
	1	1088	2.45	34.58	27.61	175.4	154.7	A-UCDW	1	0.55	-0.25	
									2	0.55	-0.19	
									<i>moyenne</i>	<b>0.55</b>	<b>-0.22</b>	<b>0.07</b>
20	8	2034	1.98	34.77	27.81	203.1	131.2	LCDW	a	0.68	-0.04	
									b1	0.67	-0.03	
									b2	0.67	-0.01	
									<i>moyenne</i>	<b>0.67</b>	<b>-0.03</b>	<b>0.07</b>
	7	2040	1.98	34.77	27.81	203.1	131.2	LCDW	1	0.68	-0.04	
									2	0.68	0.02	
									3	0.68	-0.05	
									<i>moyenne</i>	<b>0.68</b>	<b>-0.02</b>	<b>0.07</b>
	1	4068	0.44	34.70	27.86	212.9	136.5	AABW	1	0.52	0.06	
									2	0.52	0.02	
									<i>moyenne</i>	<b>0.52</b>	<b>0.04</b>	<b>0.07</b>
<b>Super 4, 0.007°E/51.86°S, station 62, Cast GoFlo 31-32, 11/03/2008, Profondeur de fond = 2570 m.</b>												
<b>Données de Radic (2011)</b>												
32	9-10	56.5	2.54	33.71	26.90	329.7	-0.3		-	<b>0.05</b>	<b>-0.07</b>	<b>0.07</b>
	7-8	130	1.38	33.83	27.08	323.1	14.4		-	<b>0.05</b>	<b>-0.17</b>	<b>0.07</b>
	6	173	0.86	34.07	27.31	279	58.8		-	<b>0.15</b>	<b>-0.52</b>	<b>0.07</b>
	5	275	1.67	34.48	27.59	188.1	148.1	DP-UCDW	-	<b>0.25</b>	<b>-0.61</b>	<b>0.07</b>
	4	428	1.87	34.63	27.69	175.3	158.4	DP-UCDW	-	<b>0.28</b>	<b>-0.66</b>	<b>0.07</b>
	3	433	1.87	34.63	27.69	175.3	158.4	DP-UCDW	-	<b>0.27</b>	<b>-0.71</b>	<b>0.07</b>
	2	764	1.73	34.71	27.77	186.8	147.5	LCDW	a	0.35	-0.45	
									b	0.35	-0.53	
									<i>moyenne</i>	<b>0.35</b>	<b>-0.49</b>	<b>0.11</b>
	1	1150	1.34	34.73	27.81	199.1	139.4	LCDW	-	<b>0.42</b>	<b>-0.29</b>	<b>0.07</b>
31	5	1671	0.79	34.71	27.84	206.6	137.3	LCDW	a	0.46	-0.14	
									b	0.45	-0.17	
									c	0.45	-0.28	
									<i>moyenne</i>	<b>0.45</b>	<b>-0.19</b>	<b>0.15</b>
	1	2488	0.31	34.69	27.85	212.3	136.5	AABW	-	<b>0.63</b>	<b>-0.22</b>	<b>0.07</b>
<b>Super 5, 0.038°W/57.552°S, station 78, Cast GoFlo 34-37, 15/03/2008, Profondeur de fond = 3930 m.</b>												
37	1-2	31	0.44	34.09	27.35	343.4	4.9		-	<b>0.05</b>	<b>-0.08</b>	<b>0.07</b>
	3-4	82	0.41	34.15	27.40	338.9	9.5		-	<b>0.09</b>	<b>0.04</b>	<b>0.07</b>
	5	143	-0.69	34.40	27.66	285.3	72.9		-	ND	ND	
	6	205	-0.11	34.55	27.76	242.7	109.7		a	0.29	-0.74	
									b	0.30	-0.74	
									<i>moyenne</i>	<b>0.29</b>	<b>-0.74</b>	<b>0.07</b>
	7	409	0.54	34.68	27.82	205.5	140.7	WDW	a	0.37	-0.58	
									b	0.37	-0.55	
									<i>moyenne</i>	<b>0.37</b>	<b>-0.57</b>	<b>0.07</b>
	8	717	0.42	34.69	27.84	200.8	146.6	WDW	-	<b>0.50</b>	<b>-0.27</b>	<b>0.07</b>
	9	1228	0.13	34.68	27.85	215.8	134.6	WDW	a	0.45	-0.36	
									b	0.46	-0.35	
									c	0.45	-0.33	
									<i>moyenne</i>	<b>0.45</b>	<b>-0.35</b>	<b>0.07</b>
	10	2150	-0.25	34.66	27.86	231.1	123.3	WSDW	-	<b>0.70</b>	<b>-0.09</b>	<b>0.07</b>
34	5	3051	-0.48	34.66	27.87	241.8	115.5	WSDW	a	0.54	-0.25	
									b	0.54	-0.20	
									<i>moyenne</i>	<b>0.54</b>	<b>-0.22</b>	<b>0.07</b>
	1	3916	-0.64	34.65	27.87	248.6	110.8	WSDW	-	<b>0.54*</b>	<b>-0.19*</b>	<b>0.07*</b>

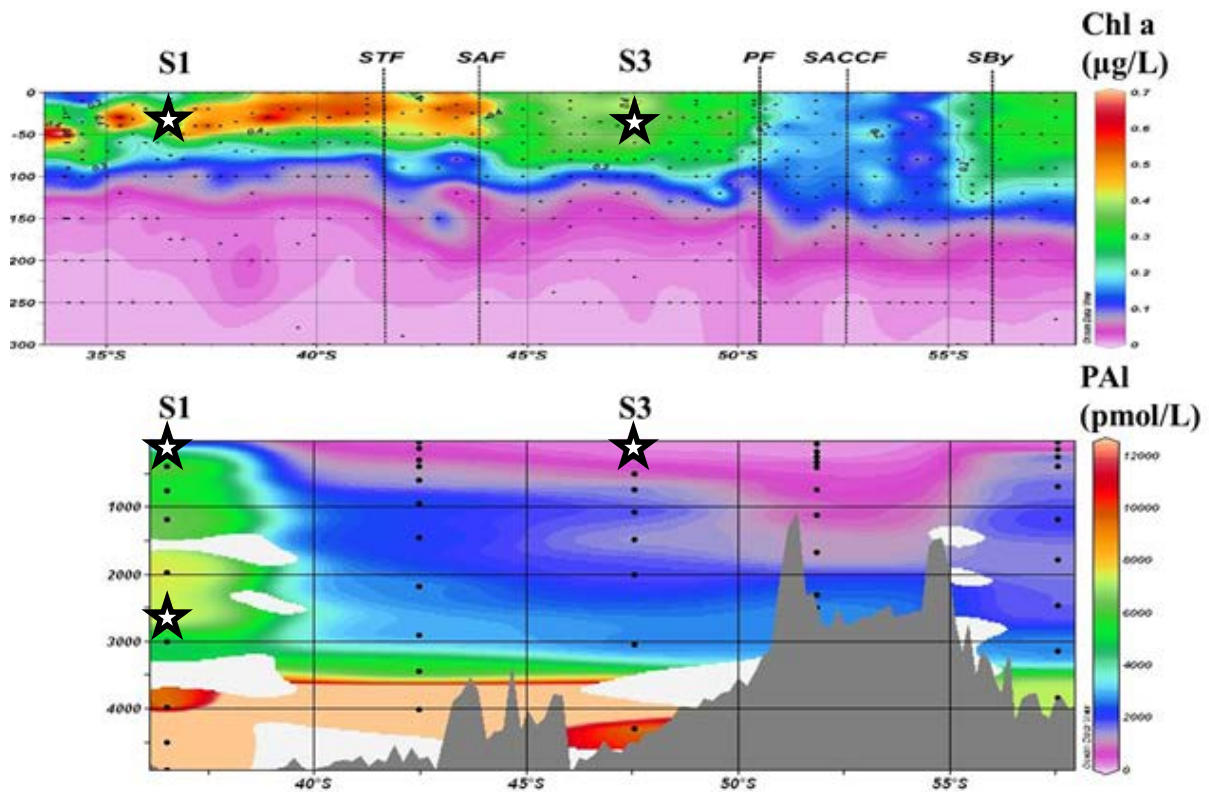
\* Données de Radic (2011) pour l'échantillon Cast 34 Bouteille 1 de la station Super 5

### 3. Résultats sur le fer particulaire

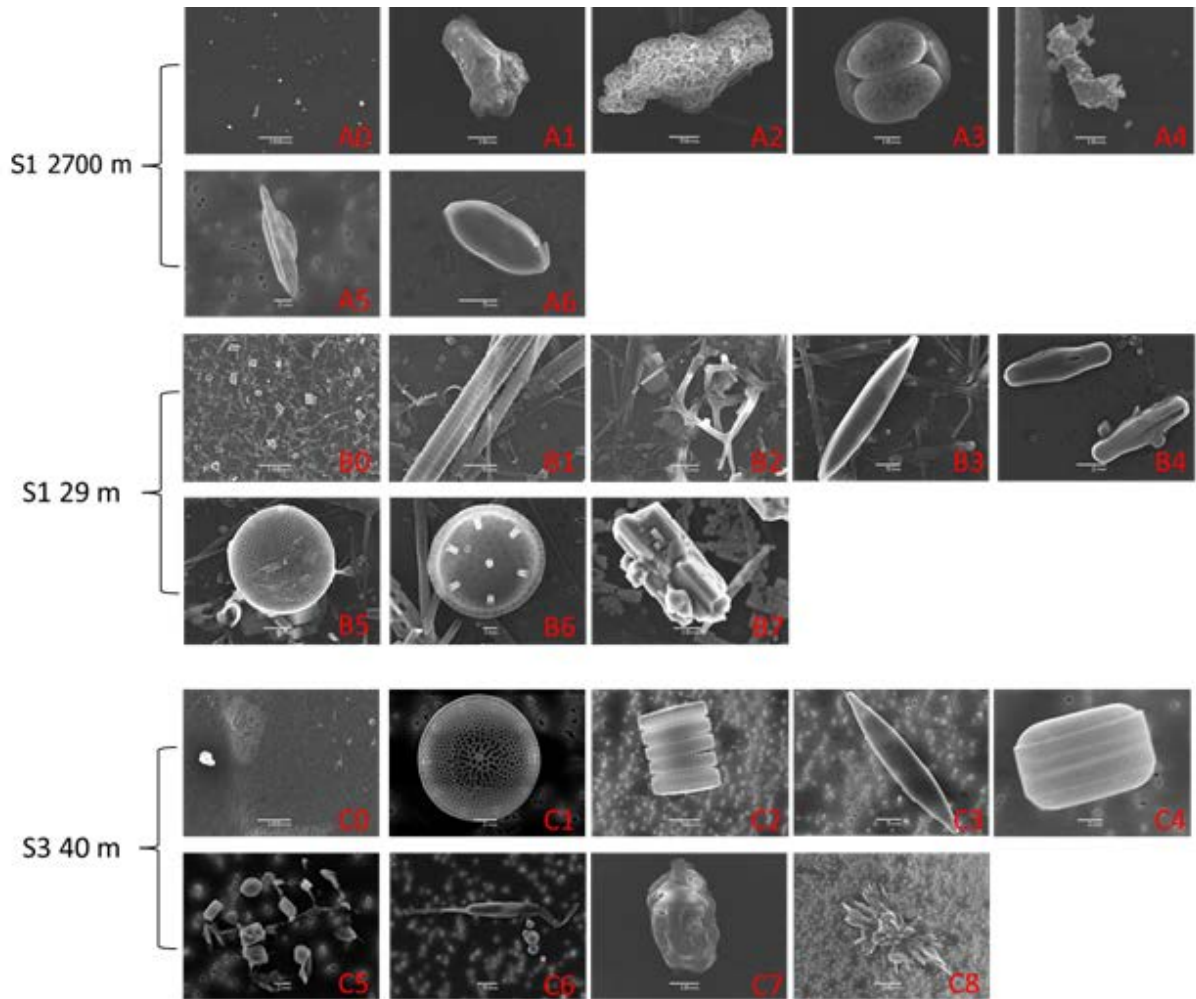
#### 3.1. Observation de filtres au MEB

Avant de commencer la préparation des échantillons de la fraction particulaire, nous avons observé 3 filtres (2 sur la station S1 et 1 sur la station S3) au microscope électronique à balayage (MEB) du GET à Toulouse. Les filtres ont été sélectionnés en fonction des concentrations en Chlorophylle a (Chl a, Joubert et al., 2011) et des concentrations en aluminium particulaire (PAI) mesurées par Marie Labatut.

Sur la station 1, le premier filtre est issu d'un prélèvement effectué à 2700m de profondeur (avec une forte concentration en PAI et une faible concentration en Chl a), et le deuxième à 29m de profondeur (avec moins de PAI qu'à 2700m mais dans le maximum de Chl a), tandis que sur la station S3 le filtre provient d'un échantillon situé à 40 m de profondeur (avec une très faible concentration en PAI et dans le maximum de Chl a). La localisation des échantillons est représentée sur la **figure 30**.



**Figure 30.** Localisation des filtres observés au MEB (étoiles blanches). Les concentrations en Chlorophylle a (Chl a en haut), et en aluminium particulaire (PAI, en bas) permettent de choisir des échantillons se trouvant dans des environnements contrastés. STF = front subtropical, SAF = front subantarctique, PF= front polaire, SACCF= Front sud du courant circumpolaire Antarctique (ACC), SBy= Limite sud de l'ACC. Ces figures ont été réalisées avec le logiciel Ocean Data View (Schlitzer, 2009)



**Figure 31.** Photographies des filtres observés au MEB en électrons secondaires. Vue d'ensemble du filtre en A0, B0 et C0. Zooms sur des formes particulières (de quelques  $\mu\text{m}$  de diamètre) en A1, A2... B1, B2... C1, C2...

Les photographies des filtres présentés sur la **figure 31**, montrent en effet trois zones contrastées. Les compositions multiélémentaires qualitatives de certains de ces filtres sont présentées dans l'**Annexe 1**. A 2700m en S1, nous n'observons que très peu de particules sur la vue d'ensemble du filtre (A0), et qui sont composées de différents minéraux comme du quartz (A1), des argiles calcaires (A2), et des oxydes de fer (A5). Nous pouvons également noter la présence de matière organique non identifiée (A3), ainsi que de diatomées (A6) mais il y en a très peu. Enfin en A4 nous observons un minéral (non identifié) composé majoritairement de cuivre, de zinc et de plomb.

À l'inverse à 29m en S1, le filtre est rempli de particules (B0) et majoritairement composées de différentes espèces de diatomées (B1 à B6). En B7 nous observons un solide composé de calcium, de soufre et d'oxygène qui ne serait pas du gypse étant donné sa structure hexagonale (le gypse cristallisant dans une structure monoclinique). Il s'agirait donc vraisemblablement d'anhydrite.

Enfin, à 40m en S3, on ne retrouve que très peu de particules (C0) dont la majorité est d'origine organique avec des diatomées (C1 à C4), une espèce de zooplancton en C6 que nous

ne sommes pas en mesure d'identifier et une pelote fécale en C7. En C5 nous pouvons voir de nombreux cristaux de sel NaCl qui ont précipité lors du séchage du filtre. Enfin en C8 nous observons probablement un vrai cristal de gypse ( $\text{CaSO}_4$ ).

De manière qualitative, l'observation de ces filtres confirme les résultats de Chl *a* et de PAI, à savoir qu'il y a beaucoup plus de particules proche de l'Afrique du Sud en S1 qu'au large en S3, et que celles-ci sont dominées par la fraction lithogénique en profondeur en S1, tandis qu'en surface de S1 et de S3 (au large) ce sont majoritairement des particules biogéniques que nous observons.

### 3.2. Concentration et compositions isotopiques du fer particulaire

Les résultats des mesures des concentrations [PFe] et des compositions isotopiques du fer particulaire  $\delta^{56}\text{PFe}$  sont présentés dans le **tableau 15**. Les incertitudes sur la mesure varient entre  $\pm 0,03$  et  $\pm 0,12\%$  en termes d'erreur interne (2SE), et la reproductibilité externe est fixée à  $\pm 0,07\%$  (de la même manière que pour les échantillons dissous). Seulement 2 réplicats de chimie ont été réalisés sur les échantillons particulaires, à 28m et à 4068m de la station S3, et montrent respectivement une reproductibilité de  $\pm 0,07$  et de  $\pm 0,14\%$ . De la même manière que pour les échantillons dissous, ce sont l'erreur interne (2SE) et l'écart type sur les réplicats de chimie qui sont reportés dans le **tableau 15** lorsque ceux-ci sont supérieurs à la reproductibilité externe ( $\pm 0,07\%$ , 2SD).

Les concentrations en fer particulaire [PFe] varient de 0,11 nmol/L (station S4 à 56m et 130m) à 4.11 nmol/L (station S1 à 4068m). Aucune tendance nette ne se dégage de l'évolution des concentrations en surface qui sont très variables (de 0,11 nmol/L en S4 jusqu'à 0.57 nmol/L en S3). Globalement, les concentrations en PFe augmentent en profondeur sur toutes les stations avec un maximum de variabilité sur la station S1, tandis que sur les autres stations cette augmentation se fait de façon plutôt monotone. Sur chaque station l'échantillon le plus concentré en PFe se trouve être l'échantillon le plus profond.

Les compositions isotopiques du fer particulaire  $\delta^{56}\text{PFe}$  sont relativement homogènes sur toute la section avec des valeurs allant de  $-0,04 \pm 0,11\%$  (à 764m à la station 4) à  $+0,32 \pm 0,07\%$  (à 62m à la station S2) et une valeur moyenne sur l'ensemble des stations de  $+0,11 \pm 0,15\%$  (2SD). Globalement, on retrouve du fer plutôt lourd en surface et en subsurface, et qui s'allège en profondeur pour retrouver une composition isotopique proche de la croûte terrestre ( $0,07 \pm 0,02\%$  ; Poitrasson, 2006).

**Tableau 15.** Concentrations et compositions isotopiques du fer particulaire lors de la mission Bonus-GoodHope (2008). \*Donnée de Radic (2011) à 3916m en S5. \*\*Incertitude sur les répliqués chimie. Les répliqués de chimie (a, b, c) et les répliqués Neptune (1,2,3) sont indiqués.

Profondeur (m)	Masse d'eau	Répliqués	[PFe] (nM)	$\delta^{56}\text{PFe}$ (‰)	2SD (‰)	Profondeur (m)	Masse d'eau	Répliqués	[PFe] (nM)	$\delta^{56}\text{PFe}$ (‰)	2SD (‰)
<b>Super 1, 13.121°E/36.523°S, station 18, Cast GoFlo 8-10, 22/02/2008, Profondeur du fond = 4920 m. Données de Radic (2011)</b>						<b>Super 2, 8.928°E/42.469°S, station 34, Cast GoFlo 10-11-12-15, 28/02/2008, Profondeur de fond = 4500 m</b>					
31		-	0.48	0.09	0.09	43.5		-	0.28	NA	
51		-	0.95	0.17	0.07	62.5		1	0.19	0.32	
102	CW	-	1.03	0.04	0.07			2	0.19	0.33	
203	CW	-	2.25	0.09	0.09			3	0.19	0.31	
407	CW	-	1.32	0.06	0.10			moyenne	0.19	0.32	0.07
763	I-AAIW	-	1.91	0.02	0.08	92		-	0.27	ND	
1271	UCDW	-	1.78	0.04	0.07	127		1	0.36	0.22	
2797	SE-NADW	-	1.53	0.09	0.07			2	0.36	0.23	
4068	AABW	1	4.11	0.09				3	0.36	0.28	
		2	4.11	0.09		199		moyenne	0.36	0.24	0.07
		3	4.11	0.07				1	0.56	0.19	
		moyenne	4.11	0.08	0.07			2	0.55	0.12	
<b>Super 3, 4.376°E/47.554°S, station 48, Cast GoFlo 20-24, 06/03/2008, Profondeur de fond = 4400 m</b>						<b>Super 5, 0.038°W/57.552°S, station 78, Cast GoFlo 34-37, 15/03/2008, Profondeur de fond = 3930 m.</b>					
28		a1	0.57	0.15		399	A-AAIW	1	0.33	0.19	
		a2	0.57	0.17				2	0.33	0.19	
		b1	0.57	0.22				moyenne	0.33	0.19	0.07
		b2	0.57	0.14		619	A-AAIW	1	0.52	0.17	
		moyenne	0.57	0.17	0.07			2	0.51	0.13	
53.5		1	0.20	0.08				moyenne	0.51	0.15	0.07
		2	0.20	0.10		1468	A-UCDW	1	0.90	0.08	
		3	0.20	0.08				2	0.89	0.04	
		moyenne	0.20	0.08	0.07			moyenne	0.90	0.06	0.07
101		-	0.13	ND		2930	SW-NADW	1	0.74	0.14	
152		-	0.22	ND				2	0.73	0.09	
253	A-AAIW	1	0.27	0.29				moyenne	0.73	0.11	0.07
		2	0.27	0.20		4018	AABW	-	1.82	0.12	0.07
		moyenne	0.27	0.25	0.07	<b>Super 4, 0.007°E/51.86°S, station 62, Cast GoFlo 31-32, 11/03/2008, Profondeur de fond = 2570 m. Données de Radic (2011)</b>					
504	A-AAIW	1	0.49	0.21		56.5		1	0.11	0.00	
		2	0.48	0.22				2	0.11	0.08	
		moyenne	0.49	0.22	0.07			3	0.11	0.07	
1088	A-UCDW	1	0.55	0.17				moyenne	0.11	0.05	0.08
		2	0.55	0.13		130		-	0.11	ND	
		moyenne	0.55	0.15	0.07	173		-	0.24	0.10	0.11
2034	LCDW	1	0.66	0.17		275	DP-UCDW	-	0.28	0.02	0.11
		2	0.66	0.12		428	DP-UCDW	-	0.25	-0.01	0.12
		moyenne	0.66	0.15	0.07	433	DP-UCDW	-	0.28	ND	
2040	LCDW	1	0.67	0.05		764	LCDW	-	0.35	-0.04	0.11
		2	0.66	0.06		1150	LCDW	-	0.47	ND	
		moyenne	0.66	0.05	0.07	1671	LCDW	-	0.48	0.15	0.08
4068	AABW	a1	1.07	0.10		2488	AABW	-	1.04	ND	
		a2	1.07	0.11							
		b1	1.13	0.23							
		b2	1.12	0.22							
		moyenne	1.10	0.16	0.14**						
						31		1	0.21	0.15	
								2	0.21	0.17	
								3	0.21	0.15	
								moyenne	0.21	0.16	0.07
						82		1	0.14	0.23	
								2	0.14	0.22	
								moyenne	0.14	0.22	0.07
						143		1	0.55	0.16	
								2	0.55	0.14	
								3	0.55	0.13	
								moyenne	0.55	0.14	0.07
						205		1	0.53	0.06	
								2	0.53	0.04	
								moyenne	0.53	0.05	0.07
						409	WDW	1	0.55	0.09	
								2	0.54	0.09	
								moyenne	0.55	0.09	0.07
						717	WDW	1	0.43	0.11	
								2	0.44	0.15	
								3	0.44	0.21	
								moyenne	0.43	0.15	0.07
						1228	WDW	1	0.52	0.11	
								2	0.50	0.09	
								moyenne	0.51	0.10	0.07
						2150	WSDW	1	0.49	0.01	
								2	0.48	0.02	
								moyenne	0.48	0.02	0.07
						3051	WSDW	1	0.90	0.03	
								2	0.89	0.01	
								moyenne	0.90	0.02	0.07
						3916	WSDW	-	1.07*	0.07*	0.11*



#### **4. Sources et cycle du fer dans l'océan Austral, secteur Atlantique**

Nous allons désormais nous intéresser à ce que les concentrations et les compositions isotopiques du fer nous apportent comme informations sur les sources de fer ainsi que sur le cycle interne du fer dans notre zone d'étude, l'océan Austral. Pour cela nous combinerons à la fois les mesures de concentration et de compositions isotopique du fer mais également certaines mesures de concentrations particulières pour d'autres éléments que nous avons pu obtenir sur l'Element XR, ainsi que des données sur la biologie (chlorophylle *a* par exemple) et sur des paramètres hydrologiques tels la salinité, la température et l'oxygène dissous mesurées pendant la campagne Bonus-GoodHope.

Dans une première partie consacrée aux sources du fer, nous listerons les informations apportées par les concentrations en fer d'une part, puis par les compositions isotopiques d'autre part, en veillant à corroborer nos hypothèses grâce à l'utilisation de certains paramètres cités ci-dessus.

Dans la seconde partie, nous nous intéresserons aux interactions entre les fractions dissoutes et particulaires et à ce qu'elles nous révèlent sur le cycle interne du fer. Nous étudierons notamment les échanges entre ces deux phases, à la fois en terme de contenu en fer mais également en terme d'échange isotopique, à travers des calculs de facteurs de fractionnement. Nous chercherons également à déterminer l'origine du minimum en composition isotopique de fer dissous au niveau des profondeurs intermédiaires (entre 200m en S5 et 1300m en S1).

Dans la troisième partie, nous essaierons de voir dans quelle mesure les signatures isotopiques de fer des masses d'eau se préservent au cours de leur trajet.

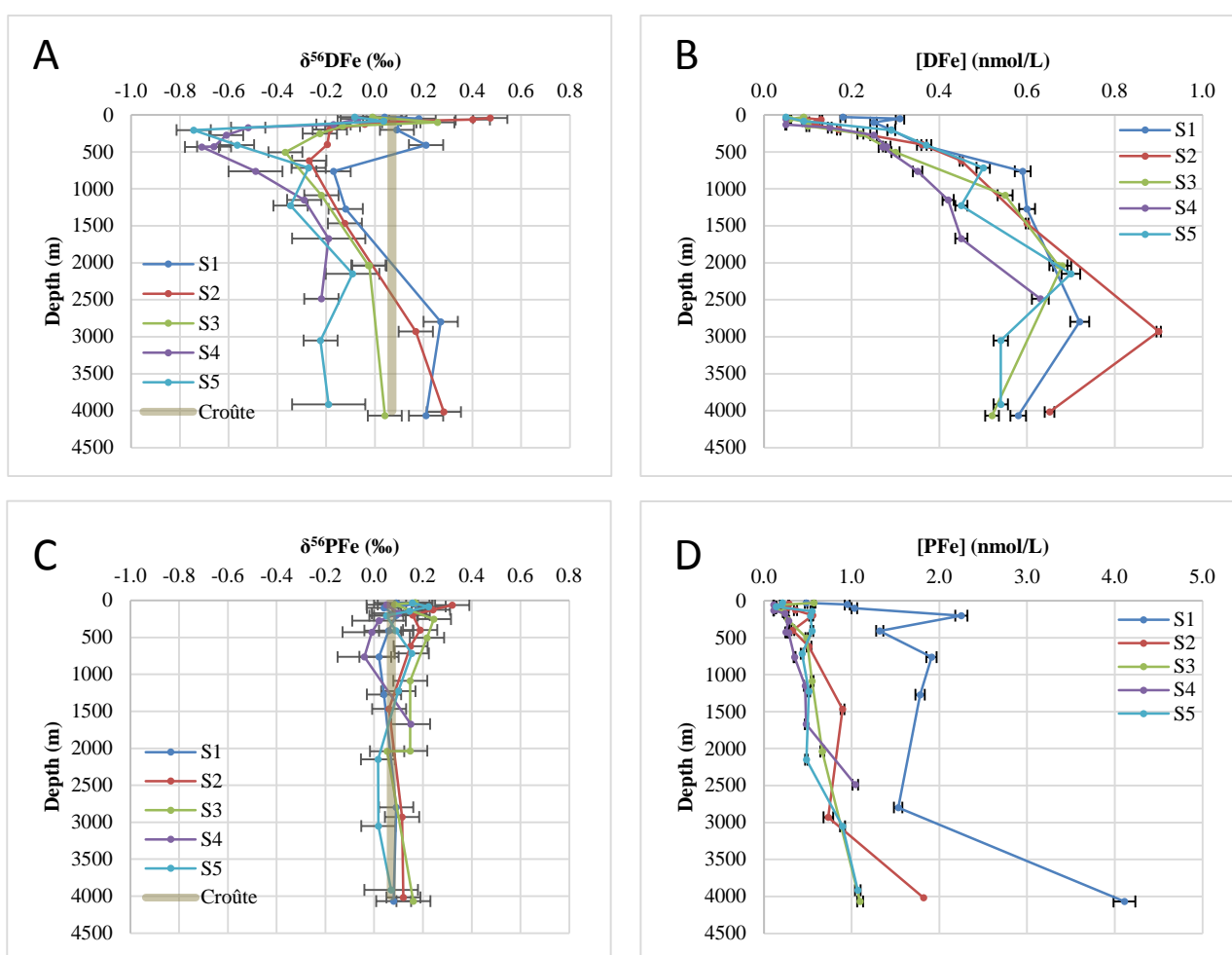
Enfin, nous essaierons de déterminer la contribution de chaque source de fer au contenu en fer dissous total dans l'océan Austral en appliquant une méthode précédemment publiée pour l'Atlantique Nord (Conway and John, 2014) tout en effectuant des tests de sensibilité sur cette méthode pour juger de sa robustesse.

##### 4.1. Sources de fer dans l'océan Austral, secteur Atlantique

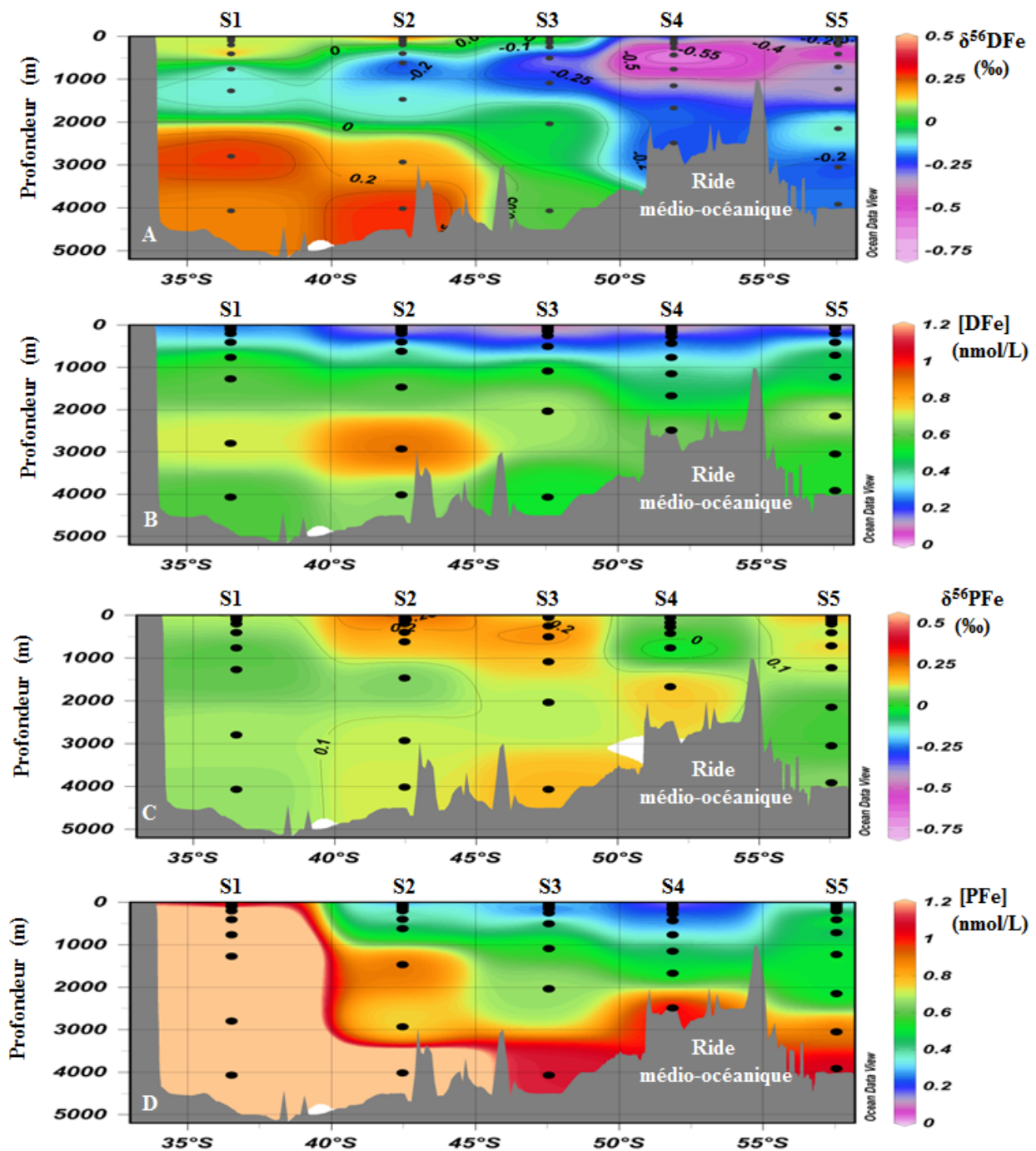
Nous avons vu lors du chapitre d'introduction les différentes sources possibles du fer à l'océan mondial. Plus particulièrement, nous avons détaillé le cas particulier de l'océan Austral, qui est relativement isolé par rapport à certaines sources. C'est le cas notamment de l'apport des rivières : lors de cette étude, la station de prélèvement la plus proche d'une source fluviale (station S1) est déjà située à plus de 500km de la côte Sud-Africaine, et il n'y a pas de fleuve d'importance suffisamment grande en termes d'apport de matière à l'océan dans cette zone. Le seul fleuve important au niveau du débit en Afrique du Sud est l'Orange River (débit de ~370 m<sup>3</sup>/s) et se déverse dans l'océan Atlantique à plus de 900km de la station S1, ce qui nous permet donc de considérer cette potentielle source fluviale de fer dissous et particulaire comme négligeable.

Parmi les sources externes (au sens d'extérieures à l'océan) décrites lors du chapitre d'introduction, nous considérerons donc l'apport des aérosols, des sédiments et de

l'hydrothermalisme. Par ailleurs, étant dans une zone où les courants sont très forts et donc où des raisonnements à une dimension (sur la verticale comme il est communément fait en océanographie) ne peuvent pleinement expliquer et décrire le cycle du fer, nous nous intéresserons également aux phénomènes de transport de fer par la circulation des masses d'eau. Ensuite nous étudierons les processus biogéochimiques ayant lieu dans la colonne d'eau, pouvant être considérés comme de potentielles sources « internes » de fer dissous et particulaire. Afin de caractériser ces sources, nous allons tout d'abord exploiter les profils et les sections des concentrations et des compositions isotopiques de fer dissous et particulaire présentés sur les figures 32 et 33.



**Figure 32.** Profils en fonction de la profondeur (A) des compositions isotopiques et (B) des concentrations de fer dissous ; et (C) des compositions isotopiques et (D) des concentrations de fer particulaire mesurées lors de la mission Bonus-GoodHope de 2008. Les points et lignes bleus, rouges, verts, violets et cyans correspondent respectivement aux stations S1, S2, S3, S4 et S5. Le figuré marron clair sur les profils A et C correspond à la gamme de composition isotopique de la croûte terrestre ( $0,07 \pm 0,02\text{‰}$ , Poitrasson 2006). Les barres d'erreurs reportées sur les profils A et C correspondent soit à la reproductibilité externe mesurée sur les hématites ( $\pm 0,07\text{‰}$ , 2SD), soit à l'erreur interne (2SE) lorsque celle-ci est supérieure au 2SD, soit à 2 fois l'écart-type mesuré sur les répliqués de chimie. Les barres d'erreurs sur les profils B et D correspondent à la reproductibilité externe (3%, 2SD) mesurée sur les répliqués de chimie.



**Figure 33.** Sections en fonction de la latitude des compositions isotopiques de fer dissous (A) et particulaire (C), et des concentrations en fer dissous (B) et particulaire (D) lors de la mission Bonus-GoodHope de 2008. Ces figures ont été réalisées avec le logiciel Ocean Data View (Schlitzer, 2009)

Ces deux représentations des données sont complémentaires et permettent de mieux visualiser certaines particularités que l'on peut observer sur nos échantillons.

Les compositions isotopiques en fer particulaire sont celles où l'on observe le moins de variation, comme on peut le voir clairement sur les **figures 32C et 33C**. Nous allons donc commencer par nous intéresser au cas plus simple du fer particulaire, et notamment à son origine dans un premier temps.

La **figure 33D** où sont représentées les concentrations en fer particulaire possède la même échelle que celle des concentrations en fer dissous (**Figure 33B**). Combiné à la **figure 32B**, ces deux représentations mettent en évidence que les stations S1 (sur tout le profil) et S2 (pour les échantillons de fond) sont particulièrement riches en fer particulaire. Parallèlement à cette observation nous remarquons un enrichissement en isotopes lourds sur le fer dissous (**Figure 33A**) au niveau de la surface et du fond des stations S1 et S2. Nous regarderons donc ce que ces signaux signifient et si un lien existe entre le fer particulaire et le fer dissous dans cette zone.

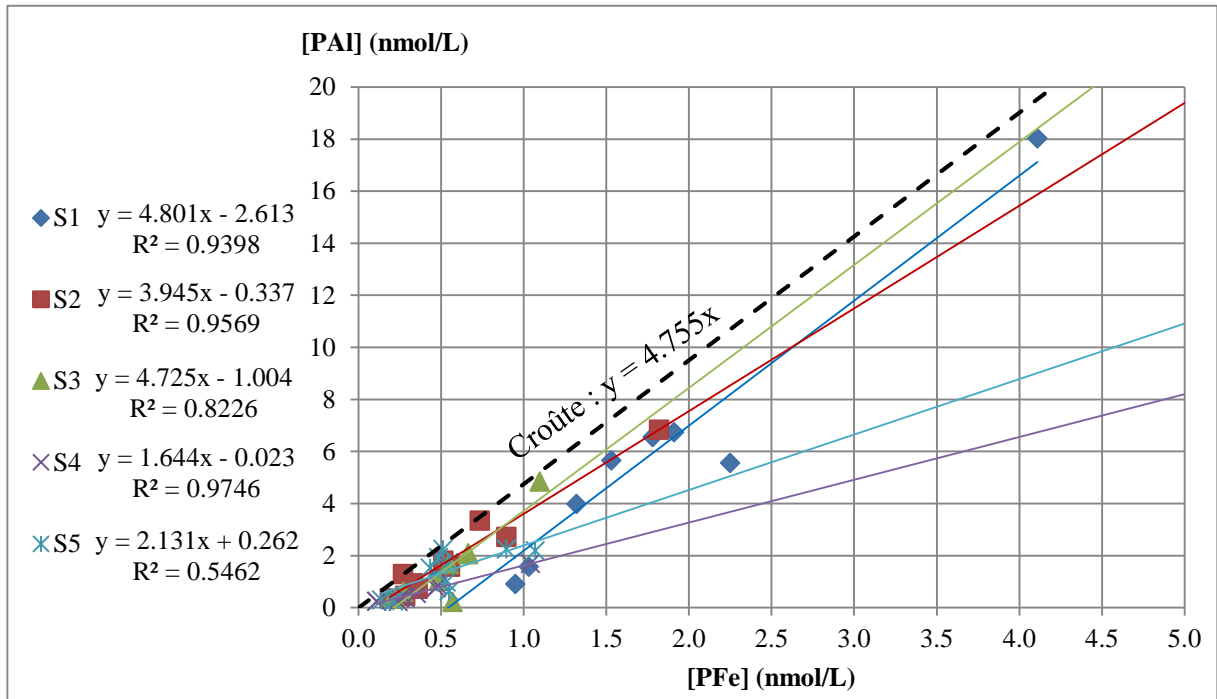
Nous pouvons aussi noter que sur notre section (**Figures 29 et 33**), des échantillons ont été prélevés près de la ride hydrothermale médio-océanique à environ 52°S (station S4), nous regarderons donc si un apport de l'hydrothermalisme peut être détecté par les compositions isotopiques ainsi que par d'autres paramètres mesurés.

#### 4.1.1. Origine du fer particulaire

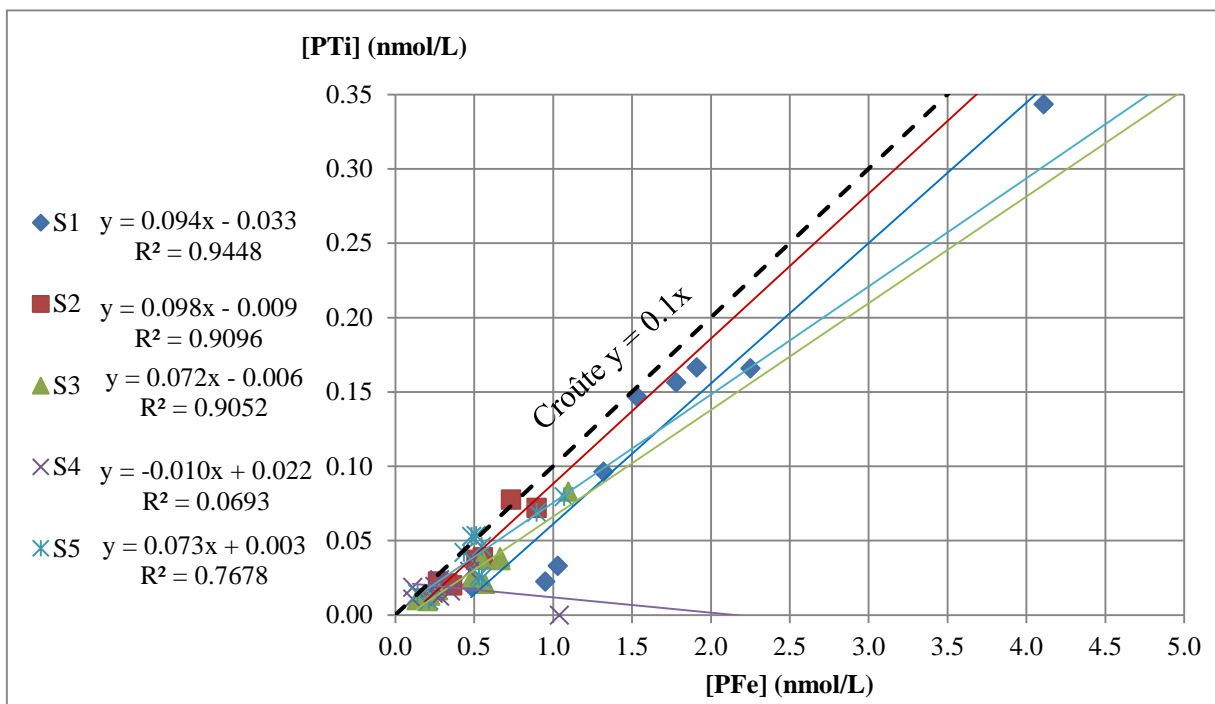
Deux caractéristiques majeures sont à observer concernant le fer particulaire :

- un maximum de concentration en fer particulaire au niveau de la station S1 et sur le fond de la station S2
- la quasi-homogénéité des compositions isotopiques de fer sur toute la section (**Figures 32C et 33C**)

Des concentrations élevées en fer particulaire proche de la marge sud-africaine, et ce sur toute la colonne d'eau de S1 semblent indiquer une source potentiellement importante de fer particulaire au niveau de cette marge. Ayant d'ores et déjà écarté la source fluviale, et la source hydrothermale semblant très lointaine, il nous reste à explorer les sources sédimentaires et atmosphériques. Ces sources sont normalement constituées de matériel d'origine lithogénique. L'utilisation d'un traceur lithogénique peut donc déjà nous apporter une première confirmation de cette hypothèse. Plusieurs traceurs lithogéniques sont souvent utilisés dans la littérature, comme par exemple l'aluminium et le titane. Nous disposons des concentrations d'aluminium et de titane (**Annexe 3**) sur les particules (notées [PAI] et [PTi]) que nous avons mesurées à l'Element XR sur les filtres de la mission BGH.



**Figure 34.** Concentrations en Al particulaire (PAI) en fonction des concentrations en fer particulaire (PFe). Les couleurs des points et des courbes de tendance définissent les mêmes stations que sur la figure 33. La droite en pointillé noire symbolise le rapport crustal Al/Fe (Taylor et McLennan, 1995).



**Figure 35.** Concentrations en Ti particulaire (PTi) en fonction des concentrations en fer particulaire (PFe). Les couleurs des points et des courbes de tendance définissent les mêmes stations que sur la figure 33. La droite en pointillés noirs symbolise le rapport crustal Ti/Fe (Taylor et McLennan, 1995).

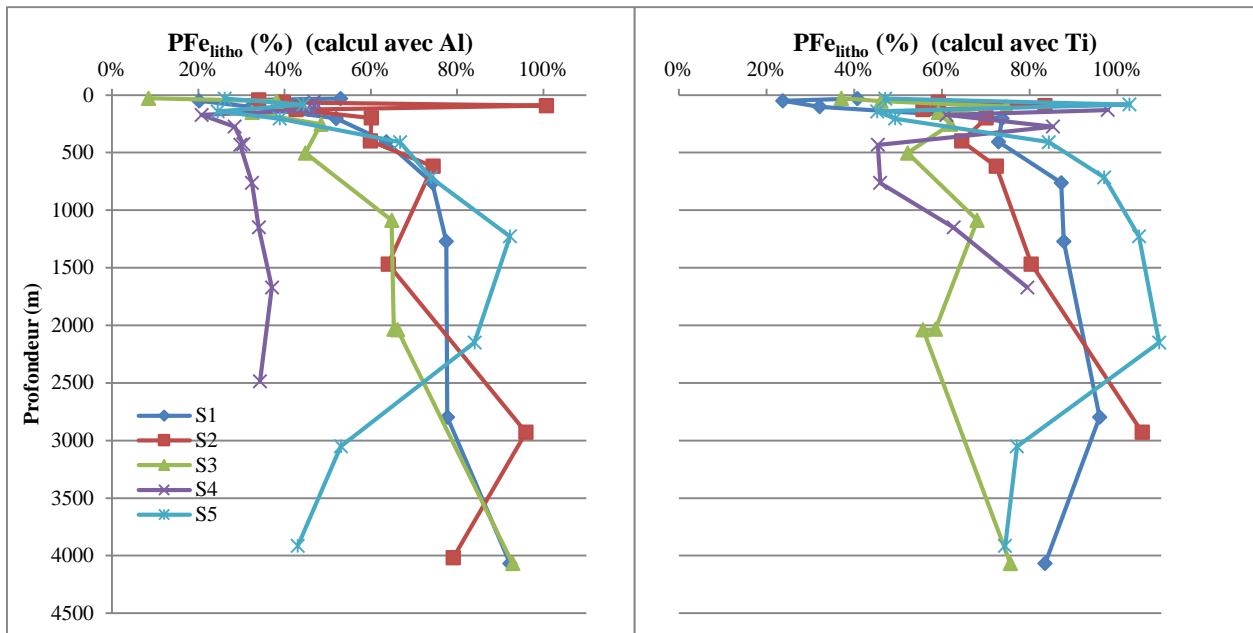
Dans les graphiques [PAI] vs [PFe] (**Figure 34**) et [PTi] vs [PFe] (**Figure 35**), nous avons également reporté le rapport Al/Fe et Ti/Fe de la croûte continentale, respectivement de 4,755mol d'Al/ mol de Fe et 0,1mol de Ti/mol de Fe (Taylor et McLennan, 1995). Dans ce genre de graphique, plus un échantillon est proche de la droite de pente crustale, plus il contient une fraction lithogénique importante. Ces deux graphiques, permettent, grâce à l'utilisation de 2 traceurs lithogénique, de confirmer qu'une majeure partie du fer particulaire des stations S1 et S2 est dominé par une fraction lithogénique. Les droites correspondant à ces stations possèdent une pente très proche de celle de la croûte : 4,801 et 3,945 respectivement pour S1 et S2 dans le graphique [PAI] vs [PFe] (**Figure 34**), et 0,094 et 0,098 respectivement pour S1 et S2 dans le graphique [PTi] vs [PFe] (**Figure 35**). Nous pouvons remarquer que c'est sur la station S4 que la pente est la plus éloignée du rapport crustal, tandis que la station S5 constitue un intermédiaire entre les stations S1 et S2 et la station S4. Pour la station S3, les calculs effectués avec PAI montrent une très forte influence crustale avec une pente de 4,725, tandis que cette influence est moindre selon les calculs effectués avec PTi avec une pente de 0,072 (identique à celle de S5).

Ces observations sont simplement qualitatives, mais grâce aux rapports crustaux Al/Fe et Ti/Fe, nous pouvons également déterminer quantitativement la contribution du fer d'origine lithogénique au fer total dans nos échantillons. Nous avons calculé la fraction lithogénique du fer particulaire (notée  $PFe_{litho}$ ) que l'on exprimera en pourcentage selon l'équation 31 suivante :

$$PFe_{litho} (\%) = \frac{([PX]/[PFe])_{éch}}{([PX]/[PFe])_{croûte}} \quad \text{Équation 31.}$$

Où  $([PX]/[PFe])_{éch}$  est le rapport entre les concentrations en l'élément X considéré (soit Al soit Ti) et du fer particulaire dans l'échantillon et  $([PX]/[PFe])_{croûte}$  ce même rapport dans la croûte terrestre.

Nous avons ainsi représenté les profils de proportion de fer lithogénique calculés par l'Al et par le Ti dans la **figure 36 (voir aussi Annexe 4)**. Les différences entre les 2 calculs sont assez visibles sur les stations S4 et S5, qui semblent posséder une plus grande fraction lithogénique si l'on regarde le calcul effectué avec Ti plutôt que celui effectué avec Al. Autrement, nous remarquons un enrichissement général de la fraction lithogénique du fer particulaire en profondeur sur toutes les stations (à l'exception de S5 où la fraction lithogénique diminue significativement dans les échantillons de fond). Si nous raisonnons en termes de moyenne de cette fraction lithogénique sur chaque station, nous obtenons pour les calculs effectués avec l'Al :  $60 \pm 2\%$ ,  $67 \pm 2\%$ ,  $51 \pm 1\%$ ,  $34 \pm 1\%$  et  $55 \pm 2\%$  respectivement de S1 à S5 ; et pour les calculs effectués avec le Ti :  $66 \pm 4\%$ ,  $74 \pm 6\%$ ,  $58 \pm 3\%$ ,  $68 \pm 5\%$  et  $79 \pm 5\%$  respectivement de S1 à S5. Toutes les incertitudes calculées dans cette thèse ont été déterminées grâce à une méthode de Monte Carlo, c'est notamment le cas pour l'estimation des fractions lithogéniques ci-dessus.



**Figure 36.** Profils des fractions lithogénique du fer particulaire exprimée en pourcentage déterminées grâce aux rapports crustaux Al/Fe (à gauche) et Ti/Fe (à droite) de Taylor et McLennan (1995). Le code couleur utilisé pour chaque station est identique aux figures 33, 35 et 36.

Les différences observées entre les calculs peuvent suggérer soit que les rapports crustaux PAI/PFe et PTi/PFe de notre région diffèrent légèrement de ceux calculés par Taylor et McLennan (1995), soit que ces rapports sont différents entre le Nord et le Sud de la région d'étude (marge de l'Afrique du Sud vs marge de l'Antarctique).

Ces données révèlent donc bien une source lithogénique proche de la marge sud-africaine aux stations S1 et S2 que l'on pourrait attribuer à la remise en suspension des sédiments de cette marge sous l'influence de courants de bords, comme le courant des Aiguilles par exemple. Mais si l'on regarde la **figure 36**, nous nous rendons compte que la majorité du fer particulaire est dominé par une fraction lithogénique. Cette information est par ailleurs confirmée par les compositions isotopiques de fer particulaire (**figures 33C et 34C**), puisque l'on obtient en moyenne  $\delta^{56}\text{PFe} = +0,11 \pm 0,02\text{‰}$  (2SD) sur l'ensemble des échantillons, valeur qui est très proche de celle de la valeur crustale de  $+0,07 \pm 0,02\text{‰}$  (Poitrasson, 2006), et suggérant donc que **le fer particulaire est globalement dominé par une fraction lithogénique sur l'ensemble des échantillons.**

Pour certains échantillons de surface, c'est la fraction authigénique<sup>3</sup> qui domine le fer particulaire (entre 47 et 92% de fer authigène). Cela est probablement dû au phytoplancton qui a assimilé le fer dissous présent en surface de l'océan.

Afin d'estimer la proportion de fer particulaire d'origine biogénique contenu dans la fraction authigénique de ces échantillons de surface, nous pouvons nous baser sur les rapports PFe/POC (Carbone Organique Particulaire) du phytoplancton dans la littérature. Ceux-ci varient en général entre  $2 \cdot 10^{-6}$  et  $2 \cdot 10^{-4}$  mol de PFe / mol de POC (de Baar and de Jong, 2001; Ho et al., 2003; Sunda and Huntsman, 1995). En raison de la grande variabilité de ce rapport (2

<sup>3</sup> Fraction authigénique (%) = 100 – Fraction lithogénique (%)

ordres de grandeur), il ne sera possible d'estimer la proportion de PFe d'origine biogénique que qualitativement.

Les concentrations de POC ( $>1\mu\text{m}$ ) mesurées durant la campagne BGH (Planchon et al., 2013) présentent un maximum de  $3,6\mu\text{mol/L}$  pour la station S2 à 30m de profondeur et de  $3,57$  et  $3,39\mu\text{mol/L}$  pour la station S3 respectivement entre 20 et 50m de profondeur. Pour la station S2 nous considérerons donc l'échantillon situé à 43,5m de profondeur (à  $96\text{ pmol/L}$  de PFe authigénique), et ceux situés à 28 et 53,5m de profondeur pour la station S3 (respectivement à 48 et  $77\text{ pmol/L}$  de PFe authigénique). Nous obtenons ainsi un rapport PFe/POC (en moles de Fe/ moles de POC) pour la station S2 de  $2,7 \cdot 10^{-5}$ , et de  $1,4 \cdot 10^{-5}$  et  $2,3 \cdot 10^{-5}$  pour la station S3.

Ces valeurs sont donc en accord avec ce qui a été préalablement déterminé dans la littérature et nous pouvons donc supposer que le fer particulaire en surface de ces 2 stations est majoritairement d'origine biogénique en surface (entre 0 et 50m de profondeur).

Pour les stations S1, S4 et S5, le rapport PFe/POC sur les échantillons de surface est égal à  $1,73 \cdot 10^{-4}$  en S1,  $2,97 \cdot 10^{-5}$  en S4 et  $2,59 \cdot 10^{-5}$  en S5. Pour les stations S1, S4 et S5, le rapport PFe/POC est donc en accord avec les valeurs déterminées dans la littérature, nous permettant de supposer que le PFe authigénique est également majoritairement d'origine biogénique en surface de ces stations.

#### 4.1.2. Source sédimentaire de fer dans le domaine subtropical (S1 et S2)

Nous allons maintenant nous intéresser aux stations S1 et S2 dans un premier temps, où l'on suspecte une source sédimentaire de fer particulaire. Ce PFe peut potentiellement libérer du fer dissous depuis les sédiments de la marge sud-africaine. Lorsque l'on regarde les profils des concentrations en DFe, nous remarquons que les échantillons sur le fond de ces deux stations sont légèrement plus concentrés en DFe que sur les autres stations, mais nous n'observons pas d'augmentation flagrante de la concentration en DFe sur ces échantillons.

Hormis les courants de bords précédemment évoqués, la circulation de l'eau antarctique de fond (AABW) peut également permettre la remise en suspension des sédiments de fond. C'est en effet dans cette masse d'eau que nous retrouvons les concentrations maximales en PFe sur chaque station (de  $1,04\text{ nmol/L}$  en S4 à  $4,11\text{ nmol/L}$  en S1). En revanche, le maximum de concentration sur les profils de DFe n'est trouvé dans l'AABW que pour la station S4, tandis que pour les stations S1 et S2 nous le retrouvons dans la masse d'eau sus-jacente, la NADW (SE-NADW en S1 et SW-NADW en S2), pour la station S3 dans la LCDW, et pour la station S5 dans la WSDW à 2150m de profondeur (c'est-à-dire à environ 2000m du fond de S5).

L'analyse des concentrations de DFe ne permet donc pas de mettre clairement en évidence une source sédimentaire de DFe sur le fond des stations. Cependant, lorsque l'on s'intéresse aux compositions isotopiques du DFe, nous remarquons un enrichissement en isotopes lourds au niveau du fond des stations S1 et S2. Nous pouvons donc éliminer la possibilité d'une libération réductrice de fer dissous depuis les sédiments de la marge sud-africaine étant donné qu'un tel processus libèrerait du fer dissous très léger (Severmann et al., 2006, 2010, Homoky et al., 2009; John et al., 2012).



En effet les  $\delta^{56}\text{DFe}$  sur les échantillons à 2797m et 4068m en S1 et à 4018m en S2 sont respectivement de  $+0,27\pm 0,07\%$  (2SD),  $+0,21\pm 0,07\%$  (2SD) et de  $+0,28\pm 0,07\%$  (2SD), soit une moyenne de  **$\delta^{56}\text{DFe} = +0,25\pm 0,05\%$  (2SD, n=3)**. Ces valeurs sont cohérentes avec les compositions isotopiques mesurées à l'interface eau de mer-sédiments de la marge du bassin du Cap au Nord de la station S1 entre 34°S et 36°S et entre 16°E et 18°E, avec une valeur moyenne en  $\delta^{56}\text{DFe}$  de  $+0,22\pm 0,18\%$  (Homoky et al., 2013). Ce signal isotopique lourd sur le DFe avait déjà été identifié au large de la marge de Papouasie-Nouvelle-Guinée (PNG) depuis les sédiments avec une composition isotopique moyenne de  $\delta^{56}\text{DFe} = +0,37\pm 0,15\%$  (Radic et al., 2011).

Cette signature isotopique sédimentaire a par ailleurs été confirmée par de nouvelles mesures dans cette même région océanique, à la fois sur des sédiments marins mais également sur l'eau de mer à proximité avec un  $\delta^{56}\text{DFe}$  entre -0,03 et +0,53‰ (Labatut et al., 2014). De plus les  $\delta^{56}\text{DFe}$  mesurés au niveau de la PNG sont systématiquement plus lourdes que les  $\delta^{56}\text{PFe}$ , révélant ainsi une libération non réductrice de fer dissous à partir du fer particulaire dont l'origine est sédimentaire. La différence moyenne entre le  $\delta^{56}\text{DFe}$  et le  $\delta^{56}\text{PFe}$  au niveau de la PNG est de  $+0,27\pm 0,25\%$  (2SD, n=11, Labatut et al., 2014).

Sur les 3 échantillons de fond de S1 et S2, la composition isotopique moyenne en fer particulaire  **$\delta^{56}\text{PFe}$  est de  $+0,10\pm 0,05\%$  (2SD, n=3)**. La différence entre la composition isotopique du DFe et celle du PFe est donc de  **$+0,15\pm 0,07\%$  (2SD, n=3)**. Cette valeur, ajoutée à celle des  $\delta^{56}\text{DFe}$  mesurés sur nos échantillons suggèrent donc fortement que **le fer dissous est libéré depuis les sédiments de la marge sud-africaine par un processus non réducteur à partir du fer particulaire.**

Pour ce qui est des stations S3, S4 et S5, il semble peu probable que le fer libéré depuis les sédiments de la marge sud-africaine soit transporté jusqu'à ces stations, étant donné que les masses d'eau présentes à ces stations (S3, S4 et S5) viennent majoritairement de l'Ouest, et non pas du Nord (où se trouvent les stations S1 et S2).

#### 4.1.3. Sources de fer profond dans les stations S3, S4 et S5

Les échantillons de fond des stations S3, S4 et S5 présentent des compositions isotopiques en fer dissous plus légères que sur les échantillons de fond des stations S1 et S2 avec  $\delta^{56}\text{DFe} = +0,04\pm 0,07\%$ ,  $-0,22\pm 0,07\%$  et  $-0,19\pm 0,07\%$  respectivement à 4068m en S3, à 2488m en S4 et à 3916m en S5. De plus, sur les stations S3 et S5, les échantillons de fond présentent une signature isotopique plus légère dans la fraction dissoute que dans la fraction particulaire ( $\delta^{56}\text{PFe} = +0,16\pm 0,07\%$  et  $+0,07\pm 0,11\%$  en S3 et S5 respectivement). Pour ce qui est de la station S4, la composition isotopique en fer particulaire de l'échantillon situé à 2488m n'a pas pu être déterminée à l'heure actuelle (l'échantillon doit être purifié de nouveau). Ces données ne nous permettent donc pas d'affirmer que la source principale de fer au niveau de ces 3 stations est la libération non réductrice de fer depuis les sédiments.

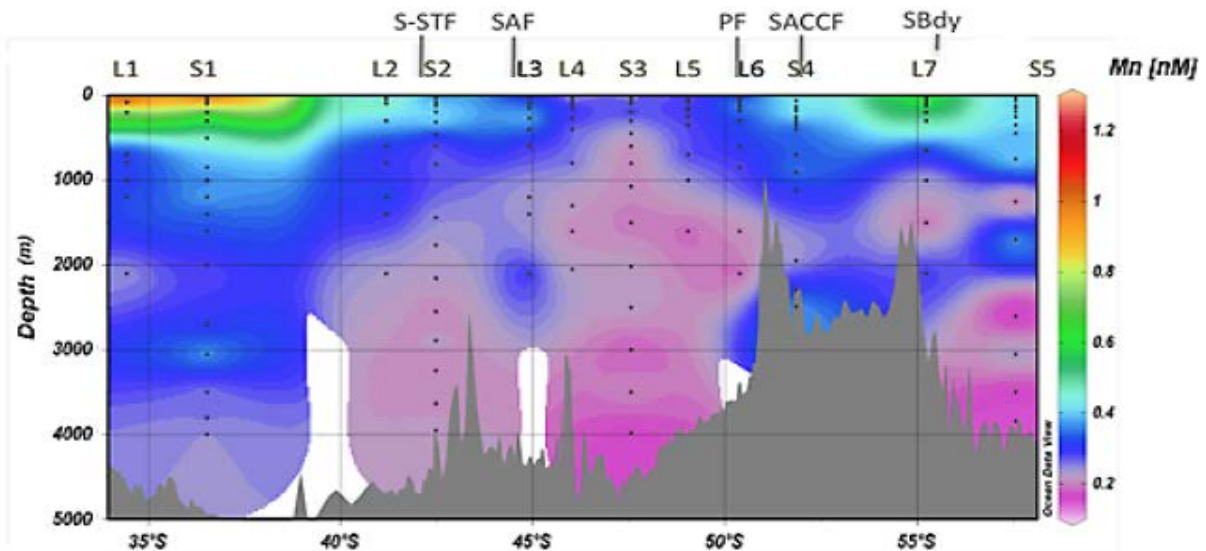
Une autre possibilité serait la libération réductrice de fer depuis les sédiments, qui génère des signatures isotopiques très négatives en fer dissous, entre -3,45 et -0,53‰ (Severmann et al., 2006, 2010, Homoky et al., 2009; John et al., 2012). Les compositions isotopiques de fer dissous que nous avons mesurées se trouvent donc en dehors de cette gamme de valeur. Par conséquent, nous ne pouvons pas non plus affirmer que la libération réductrice depuis les sédiments soit la source principale de fer au niveau du fond de ces 3 stations.

Enfin, nous avons aussi la possibilité d'étudier l'apport de l'hydrothermalisme. Etant donné que ces stations se trouvent de part et d'autre (S3 et S5) ainsi qu'au niveau de la ride médio-océanique (S4), nous pouvons supposer que les échantillons de fond de ces stations peuvent être potentiellement impactés par une source hydrothermale. La concentration en fer dissous à 2488m en S4, au plus proche de la ride hydrothermale, présente un maximum sur cette station à 0,63nmol/L. Cependant, cette concentration n'est que légèrement plus élevée que pour les échantillons présents sur la même isopycne (c'est-à-dire à la même densité) en S3 (0,52nmol/L) et en S5 (0,54nmol/L) (**Figure 33b**).

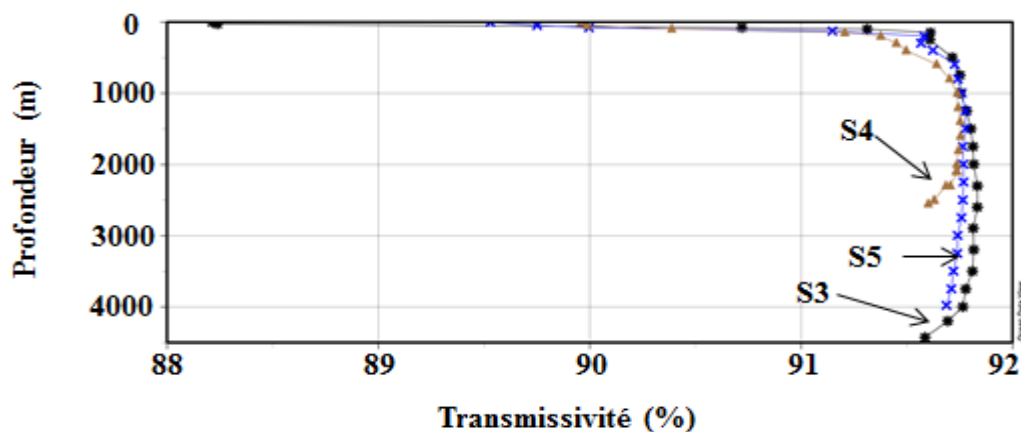
Pourtant une source de fer dissous avait été détectée par une autre équipe dont la campagne en mer avait lieu seulement quelques jours avant (du 10 février au 14 avril 2008, à bord du R/V Polarstern pour l'expédition ANT XXIV/3), au niveau de la station 116 (54°S, 0°E), proche de notre station S4 (51.8°S 0°E), avec une concentration en DFe entre 1 et 2,2 nmol/L entre 1200 et 2500m de profondeur (Klunder et al., 2011).

Sur cette campagne, la station correspondant le plus à notre station S4 est la station 110 située à 51.95°E 0°S, et dont la concentration maximale en fer dissous est de 0,57nmol/L à 2700m de profondeur. Nous pouvons donc supposer qu'il aurait fallu prélever des échantillons un peu plus au sud de notre station S4 afin de pouvoir se trouver dans le panache hydrothermal. Cependant, nous pouvons tout de même supposer que ce panache hydrothermal impacte potentiellement la station S4. Pour cela, nous devons regarder d'autres paramètres mesurés lors de cette mission qui pourront permettre de confirmer si l'impact d'une source hydrothermale peut être détecté.

En observant par exemple la section des concentrations de manganèse dissous, nous remarquons, comme pour le fer dissous, une légère augmentation de la concentration sur le fond de S4, pouvant indiquer une source hydrothermale étant donné que l'hydrothermalisme libère beaucoup de manganèse, mais là encore ces données suggèrent que le prélèvement n'a pas été effectué dans le cœur du panache hydrothermal (Boye et al., 2012) (**Figure 37**).



**Figure 37.** Concentrations en Manganèse dissous pendant la mission Bonus-GoodHope de 2008. Les points noirs indiquent les positions des échantillons. D'après (Boye et al., 2012)



**Figure 38.** Transmissivité en fonction de la profondeur lors de la mission Bonus-GoodHope sur les stations S3, S4 et S5 (les stations S1 et S2 ne sont pas représentées car la transmissivité pour ces 2 stations avait été mesurée avec un capteur différent des stations S3 à S5).

Sur la **figure 38**, nous pouvons remarquer que la transmissivité chute au niveau des échantillons de fond de S4 (> à 2000m) et de S3 (> à 3500m) notamment. Cela peut indiquer une source de particules profondes au niveau de ces 2 stations. Nous pouvons donc supposer qu'en S4, une source hydrothermale peut potentiellement être détectée grâce aux isotopes du fer bien que nous n'observons pas d'augmentation de concentration en fer dissous notable à ces profondeurs

A l'heure actuelle, un seul échantillon a été mesuré dans un panache hydrothermal au sein de l'océan avec une composition isotopique en fer dissous de  $-1,35 \pm 0,03\%$  (Conway et John, 2014), tandis que les compositions isotopiques des fluides initiaux varient de  $-0,13$  à  $-0,67\%$  en  $\delta^{56}\text{DFe}$  et de  $-0,09$  à  $+1,29\%$  en  $\delta^{56}\text{PFe}$  (Beard et al., 2003b; Rouxel et al., 2008a; Severmann et al., 2004; Sharma et al., 2001). La composition isotopique en fer dissous mesuré en S4 à 2488m de  $-0,22 \pm 0,07\%$  fait donc partie de la gamme de composition isotopique mesuré dans les fluides hydrothermaux initiaux. Nous ne savons pas encore si la donnée à  $-1,35 \pm 0,03\%$

de Conway et John (2014) est représentative d'un type particulier de ride hydrothermale, mais cet échantillon a été prélevé en plein cœur du panache, tandis que les échantillons environnants ont montré un alourdissement isotopique de la phase dissoute au fur et à mesure que l'on s'en éloigne. **Notre signature isotopique de  $-0,22 \pm 0,07\%$  trouvée en S4 pourrait donc témoigner d'un mélange entre le signal isotopique de la source hydrothermale et un signal isotopique en provenance des sédiments.**

Le calcul du rapport entre la concentration d'aluminium dissous et la somme des concentrations en aluminium, fer et manganèse dissous semble indiquer l'étendue du panache hydrothermal, étant donné que les fluides hydrothermaux sont caractérisés par un enrichissement en fer et manganèse par rapport à l'aluminium (Klunder et al., 2011). Ce rapport mesuré dans la croûte continentale est de  $[Al]/([Al]+[Fe]+[Mn]) = 82\%$  (Taylor et McLennan, 1995), et au niveau du panache hydrothermal, ce rapport descend jusqu'à environ 25% et reste également assez faible (environ 50%) au niveau de la station 110 (Klunder et al., 2011) qui correspond à notre station S4 où l'on peut donc considérer que les concentrations en fer du panache hydrothermal initial seraient diluées au minimum d'un facteur 2. En supposant que le mélange du signal s'effectue avec du matériel lithogénique dont la composition isotopique de fer serait de  $0,07 \pm 0,02\%$  (Poitrasson, 2006), nous pouvons tenter de retrouver le signal isotopique résiduel du panache hydrothermal (après les fractionnements isotopiques qui se seraient produits lors de l'arrivée du fluide dans l'eau de mer, c'est-à-dire une fois que le  $\delta^{56}DFe$  est stabilisé). Pour cela, nous considérerons que 50% du signal isotopique hydrothermal atteint le fond de la station S4, et que les autres 50% sont d'origine lithogénique. En supposant que le mélange ne se fait qu'entre ces 2 pôles et qu'il s'effectue dans un système fermé (pour simplifier les calculs), nous obtenons l'équation 32 :

$$\delta^{56}DFe_{S4-2488m} = x(\delta^{56}DFe_{Hydroth}) + (1 - x)(\delta^{56}DFe_{croûte}) \quad \text{Équation 32.}$$

Où  $x$  représente la contribution de la source hydrothermale (prise à 0,5). Nous obtiendrions ainsi une composition isotopique de la source hydrothermale de  $-0,51 \pm 0,17\%$  (2SD), ce qui est encore éloigné de la valeur de  $-1,35\%$  évoquée précédemment. Si la source hydrothermale de notre section possédait une telle signature isotopique, alors cela signifierait que le panache hydrothermal est dilué d'un facteur d'environ 5 et qu'il ne reste plus que 20% du signal hydrothermal initial, ce qui est également une possibilité. Nous aurions également pu faire ce calcul en supposant que la composition isotopique lithogénique du fer dissous était celle de la libération non réductrice de fer observée au niveau de la marge sud-africaine aux stations S1 et S2 ( $\delta^{56}DFe = +0,25 \pm 0,05\%$ ). La composition isotopique de la source hydrothermale aurait alors été de  $-0,69 \pm 0,17\%$ . Pour atteindre une composition isotopique de  $-1,35\%$ , il aurait donc fallu que le panache hydrothermal soit dilué d'un facteur d'environ 3. Nous aurions alors pu mesurer une concentration initiale en fer dissous au niveau de ce panache entre 2 et 5 nmol/L si le prélèvement avait été effectué légèrement plus au sud. Cependant, la composition isotopique du fer dissous provenant de l'hydrothermalisme peut varier en fonction du type de minéral qui précipite (DFe plus léger que les fluides initiaux lorsque des oxydes de fer précipitent, et plus lourd lorsque ce sont des sulfures de fer qui précipitent) (Bennett et al., 2009; Rouxel et al., 2014). Les résultats de nos calculs ne nous permettent pas de déterminer le type de minéral qui précipite étant donné que nous n'avons pas mesuré le  $\delta^{56}DFe$  du fluide hydrothermal initial. Nous supposons donc que **la signature isotopique d'origine**

**hydrothermale** dans cette région peut être comprise entre  $-0,51 \pm 0,17\%$  et  $-0,69 \pm 0,17\%$ , soit en moyenne  **$-0,60 \pm 0,14\%$**  (2SD, test de Monte Carlo).

Pour ce qui est des stations S3 et S5, il semble désormais peu probable qu'elles soient impactées (ou alors de façon très négligeable) par la source hydrothermale. Les profils de transmissivité montrent une diminution de la transmissivité en profondeur en S3 et en S5 (bien que moins prononcée en S5 qu'en S3) (**figure 38**). Nous pouvons alors supposer qu'il existe une source profonde de Fe (à la fois particulaire et dissous) au fond de ces stations. Nous allons par conséquent considérer de nouveau un mélange simple à 2 pôles dans un système fermé entre la libération réductrice (DIR) et la libération non-réductrice de fer dissous afin de déterminer les proportions de ces sources impliquées dans les mélanges supposés aux stations S3 et S5 grâce à l'**équation 33** :

$$\delta^{56}DFe_{mesuré} = x(\delta^{56}DFe_{pôle1}) + (1 - x)(\delta^{56}DFe_{pôle2}) \quad \text{Équation 33.}$$

Dans l'**équation 33**, le pôle 1 est celui de la DIR estimée selon les données mesurées dans les sédiments du bassin du Cap par Homoky et al. (2013) à  $\delta^{56}DFe_{pôle1} = -1,58 \pm 0,01\%$  en moyenne et le pôle 2 celui de la libération non-réductrice de fer dissous mesurée dans l'eau de mer de nos stations S1 et S2 avec  $\delta^{56}DFe_{pôle2} = +0,25 \pm 0,05\%$ . Nous obtenons ainsi une valeur de x correspondant à la proportion de fer dissous issu de la DIR de  $11 \pm 5\%$  en S3 à 4068m. Ce mélange serait donc dominé par la libération non réductrice du fer à hauteur de  $89 \pm 5\%$  en S3. Pour la station S5, la proportion de fer dissous issu de la DIR serait de  $24 \pm 5\%$ , soit une contribution de  $76 \pm 5\%$  de la libération non réductrice du fer.

Compte tenu des estimations proposées ci-dessus pour S1, S2, S3, S4 et S5 il semble que **la source principale de fer dissous dans les échantillons de fond (excepté au niveau de la ride médio-océanique) soit la libération non-réductrice depuis les sédiments des marges et du plancher océanique, via les particules en suspension.**

#### 4.1.4. Estimation de la composition isotopique du PFe lithogénique en surface

Les calculs obtenus précédemment sur la fraction lithogénique du fer particulaire (**Figure 36, Annexe 4**) à partir des concentrations en aluminium particulaire, montrent que la fraction lithogénique, pour les échantillons de surface de nos stations, varie de 8% en S3 à 28m à 53% en S1 à 31m. La concentration en fer particulaire d'origine lithogénique calculée pour chaque échantillon de surface sur nos stations est de:

- $0,253 \pm 0,009$  nmol/L en S1 à 31m
- $0,096 \pm 0,004$  nmol/L en S2 à 43m et  $0,075 \pm 0,003$  nmol/L en S2 à 63m
- $0,048 \pm 0,002$  nmol/L en S3 à 28m
- $0,052 \pm 0,002$  nmol/L en S4 à 56m
- $0,055 \pm 0,002$  nmol/L en S5 à 31m

Comme ce qui a été dit précédemment à partir de l'aluminium, nous remarquons sur ces estimations de PFe lithogénique une diminution des apports de la côte en S1 vers le large en S4 puis une légère augmentation en S5 dans la Gyre de Weddell. Nous pourrions attribuer ces différences à une variation du flux d'aérosols en fonction de la distance entre la zone de dépôt et la source potentielle d'aérosols ou bien à une diminution des apports sédimentaires du plateau continental en surface des stations.

Cependant, hormis pour la station S1 à 31m, tous les prélèvements de surface ont été effectués dans la couche de maximum de Chl *a*. Cela est problématique pour caractériser les apports lithogéniques car nous sommes dans un environnement où la présence de phytoplancton peut générer des échanges entre les phases dissoutes et particulaires du fer lors de son assimilation biologique. Nous allons donc nous placer au niveau des 2 échantillons de surface prélevés à chaque station. Etant donné que les espèces phytoplanctoniques devraient être les mêmes entre ces 2 profondeurs (Beker et Boye, 2010), nous supposons que la fraction particulaire authigène est entièrement d'origine biologique et que sa composition isotopique est identique sur les 2 échantillons. Nous obtenons ainsi un système de 2 équations où l'on cherche à déterminer la composition isotopique du fer d'origine lithogénique ( $\delta^{56}\text{PFe}_{\text{litho}}$ ) ainsi que celle d'origine biologique ( $\delta^{56}\text{PFe}_{\text{bio}}$ ) grâce à l'équation 34 appliquée aux 2 échantillons considérés, et en supposant que le système est fermé :

$$[\text{PFe}]_{i \text{ total}} \delta^{56}\text{PFe}_{i \text{ total}} = [\text{PFe}]_{i \text{ litho}} \delta^{56}\text{PFe}_{\text{litho}} + [\text{PFe}]_{i \text{ bio}} \delta^{56}\text{PFe}_{\text{bio}}$$

**Équation 34.**

Où  $[\text{PFe}]_{i \text{ total}}$  et  $\delta^{56}\text{PFe}_{i \text{ total}}$  représentent respectivement la concentration et la composition isotopique en fer particulaire total que nous avons mesuré dans l'échantillon *i*, et  $[\text{PFe}]_{i \text{ litho}}$  et  $[\text{PFe}]_{i \text{ bio}}$  représentent respectivement les concentrations de fer particulaire d'origine lithogénique et d'origine biologique (que l'on assimile à du phytoplancton). L'aluminium étant l'élément le plus souvent utilisé pour caractériser les fractions lithogéniques, c'est avec ce paramètre que nous avons effectués les calculs.

En combinant l'équation 34 appliquée aux deux profondeurs nous pouvons retrouver la composition isotopique du fer particulaire d'origine lithogénique (supposée invariante entre les 2 échantillons successifs d'une même station) selon l'équation 35 :

$$\delta^{56}\text{PFe}_{\text{litho}} = \frac{[(\delta^{56}\text{PFe}_{2 \text{ total}} [\text{PFe}]_{2 \text{ total}}) - ([\text{PFe}]_{2 \text{ bio}} [\text{PFe}]_{1 \text{ total}} \delta^{56}\text{PFe}_{1 \text{ total}} / [\text{PFe}]_{1 \text{ bio}}]}{[\text{PFe}]_{2 \text{ litho}} - ([\text{PFe}]_{1 \text{ litho}} [\text{PFe}]_{2 \text{ bio}} / [\text{PFe}]_{1 \text{ bio}}]}$$

**Équation 35.**

En injectant la composition isotopique du fer particulaire lithogénique ainsi déterminé dans l'équation 34 de chaque station nous obtenons également la composition isotopique du fer particulaire d'origine biologique pour les 2 échantillons de surface de ces stations. Les stations S2 et S4 ne seront donc pas pris en compte dans ces calculs car il nous manque les compositions isotopiques en fer particulaire au niveau des échantillons de surface (nous aurons tout de même un résultat dans les 3 domaines océaniques principaux de cette étude).

**Tableau 16.** Calculs des compositions isotopiques du fer particulaire d'origine lithogénique et des compositions isotopiques du fer particulaire d'origine biogénique pour les échantillons de surface des stations S1, S3, et S5.

STATION S1 - échantillons à 31 et 51m						
	PFe 31m total	PFe 51m total	PFe 31m litho	PFe 31m bio	PFe 51m litho	PFe 51m bio
concentrations (nmol/L)	0,48	0,95	0,25	0,23	0,19	0,76
$\delta^{56}\text{PFe}$ (‰)	0,09±0,09	0,17±0,07				
Proportion PFe litho	53%	20%				
			$\delta^{56}\text{PFe}_{\text{litho}}$ (‰)	$\delta^{56}\text{PFe}_{\text{bio}}$ (‰)		
			-0,02±0,27	+0,21±0,14		
STATION S3 - échantillons à 28 et 53m						
	PFe 28m total	PFe 53m total	PFe 28m litho	PFe 28m bio	PFe 53m litho	PFe 53m bio
concentrations (nmol/L)	0,57	0,20	0,05	0,52	0,08	0,13
$\delta^{56}\text{PFe}$ (‰)	0,17±0,07	0,08±0,07				
Proportion PFe litho	8%	38%				
			$\delta^{56}\text{PFe}_{\text{litho}}$ (‰)	$\delta^{56}\text{PFe}_{\text{bio}}$ (‰)		
			-0,10±0,31	+0,20±0,10		
STATION S5 - échantillons à 31 et 82m						
	PFe 31m total	PFe 82m total	PFe 31m litho	PFe 31m bio	PFe 82m litho	PFe 82m bio
concentrations (nmol/L)	0,21	0,14	0,06	0,16	0,06	0,08
$\delta^{56}\text{PFe}$ (‰)	0,16±0,07	0,22±0,07				
Proportion PFe litho	26%	44%				
			$\delta^{56}\text{PFe}_{\text{litho}}$ (‰)	$\delta^{56}\text{PFe}_{\text{bio}}$ (‰)		
			+0,41±0,43	+0,07±0,24		

Les résultats de ces calculs sont présentés dans le **tableau 16**. Nous avons ainsi estimé les compositions isotopiques du fer particulaire d'origine lithogénique qui ne s'est pas encore dissous dans la colonne d'eau pour les stations S1, S3 et S5. Les  $\delta^{56}\text{PFe}$  du PFe lithogénique et du phytoplancton semblent identiques entre les domaines subtropicaux et de l'ACC avec un  $\delta^{56}\text{PFe}_{\text{litho}} = -0,02 \pm 0,27\text{‰}$  (2SD) en S1 et de  $-0,10 \pm 0,31\text{‰}$  (2SD) en S3 et un  $\delta^{56}\text{PFe}_{\text{bio}} = +0,21 \pm 0,14\text{‰}$  (2SD) en S1 et de  $+0,20 \pm 0,10\text{‰}$  (2SD) en S3. La station S5 présente un  $\delta^{56}\text{PFe}_{\text{bio}} = +0,07 \pm 0,24\text{‰}$  (2SD) qui semble légèrement moins enrichi en isotopes lourds que pour les stations S1 et S3 en valeur absolue mais qui est indissociable des estimations faites sur ces stations compte tenu des barres d'erreur. La valeur de  $\delta^{56}\text{PFe}_{\text{litho}}$  de la station S5 est estimée à  $+0,41 \pm 0,43\text{‰}$  (2SD), donc relativement différente de celles calculées en S1 et en S3 en prenant en compte les barres d'erreur.

La composition isotopique des aérosols actuellement mesurée dans la littérature varie entre  $\sim 0$  et  $+0,80\text{‰}$  (Beard et al., 2003b; de Jong et al., 2007; Fantle et DePaolo, 2004; Flament et al., 2008; Mead et al., 2013; Song et al., 2011; Waeles et al., 2007). Celle des aérosols prélevés en milieu marin montre une gamme de variation plus réduite entre  $+0,2$  et  $+0,4\text{‰}$  (Labatut et al., 2014). Nos estimations sont donc cohérentes à la fois avec les données obtenues sur des aérosols en milieu marin dont les compositions isotopiques sont proches de celle estimée à la station S5, mais également avec des aérosols continentaux, avec une composition isotopique proche de celles estimées aux stations S1 et S3. D'un autre côté, la composition isotopique du PFe contenu dans les sédiments du plateau continental d'Afrique du Sud varie entre  $-0.03$  et  $+0.16\text{‰}$  (Homoky et al., 2013). Nos estimations sont donc également en accord avec les données obtenues sur ces sédiments.

Les signaux isotopiques du PFe d'origine lithogénique que nous venons de calculer en surface de nos stations ne nous permettent donc pas de discriminer entre une source de type aérosols ou de type sédiments (ou un mélange des deux). En effet des contributions de chacune de ces sources sont réalistes (ou possibles) à ces stations.

En S1 et S3, les aérosols peuvent provenir de Patagonie, étant donné que les principaux vents soufflent dans la même direction que le courant de l'ACC, c'est-à-dire vers l'Est (Erickson et al., 2003; Gassó et Stein, 2007; Johnson et al., 2011), alors que des sédiments lithogéniques peuvent venir d'Afrique du Sud et/ou d'Amérique du Sud (respectivement via le courant des Aiguilles et/ou de l'ACC). En S5, la source sédimentaire peut venir de la péninsule Antarctique (via la circulation au sein de la Gyre de Weddell), tandis que les aérosols pourraient tout à fait provenir d'une source d'Amérique du sud (de la même manière que pour S1 et S3) et/ou de la péninsule Antarctique (Basile et al., 2001).

Les compositions isotopiques du phytoplancton que nous avons estimées ne montrent pas de différences significatives entre chaque station, avec une valeur moyenne estimée à  $\delta^{56}\text{PFe}_{\text{phyto}} = +0,13 \pm 0,10\text{‰}$  (2SD). Par ailleurs, aucune donnée de composition isotopique de fer mesurée dans le phytoplancton n'est disponible à notre connaissance. Des facteurs de fractionnements isotopiques ont néanmoins été estimés durant l'assimilation biologique du fer. Cet aspect sera discuté dans la **section 4.2.1**.



## 4.2. Cycle interne du fer dans l'océan austral

Dans cette partie nous allons tenter de déterminer certains fractionnements isotopiques associés à des processus biogéochimiques qui peuvent avoir lieu à l'intérieur de la colonne d'eau entre le fer particulaire et le fer dissous.

Nous nous intéresserons tout d'abord aux échantillons de surface où l'assimilation du fer dissous DFe par le phytoplancton (devenant ainsi du fer particulaire PFe) est susceptible de produire un fractionnement des isotopes du fer.

Dans un second temps, nous nous intéresserons au fort contraste de composition isotopique de fer dissous ( $\delta^{56}\text{DFe}$ ) entre les profondeurs intermédiaires et les échantillons plus profonds. À ces profondeurs, 2 processus distincts semblent gouverner les sources/puits internes de DFe : la reminéralisation de la matière organique (MO) aux profondeurs intermédiaires, et les processus de sorption (adsorption/désorption) ou de dissolution depuis les particules (Abadie et al, 2014, **section 4.2.2**).

La reminéralisation de la matière organique correspond à la dégradation (par l'action des bactéries) de la MO qui chute depuis la surface vers les profondeurs intermédiaires (ex: à la mort du phytoplancton en surface, beaucoup de MO est exportée en profondeur). Cette MO repasse alors sous forme dissoute. Nous tenterons donc de déterminer le fractionnement isotopique susceptible de se produire pendant ce transfert préférentiel de Fe de la phase particulaire vers la phase dissoute.

Enfin, pour les échantillons plus profonds, les processus de sorption (ou de dissolution) peuvent se produire soit depuis les particules qui chutent dans la colonne d'eau, soit depuis les sédiments des marges continentales lors du passage d'une masse d'eau à proximité. Cet échange de Fe entre les phases dissoute et particulaire est également susceptible de produire un fractionnement isotopique que nous allons tenter de déterminer.

### 4.2.1. Fractionnement isotopique pendant l'assimilation biologique

Afin de déterminer le facteur de fractionnement isotopique susceptible d'avoir lieu durant l'assimilation biologique nous allons émettre certaines hypothèses afin de réaliser les calculs. Nous allons nous placer dans la couche du maximum de Chl *a* de chaque station où la fraction lithogénique (calculée avec l'aluminium) est la plus faible, afin de supposer que le seul processus susceptible de fractionner les isotopes du fer à cette profondeur est l'assimilation biologique du fer par le phytoplancton uniquement. Pour cela nous devons être dans des conditions d'océan ouvert, afin de s'affranchir des apports sédimentaires des marges, où la dissolution ou désorption depuis les particules peut provoquer un biais dans nos calculs. La station S1 est donc exclue du calcul étant donné qu'elle ne répond pas à ce dernier critère.

Au niveau de la station S2, dans le domaine subtropical, le faible taux d'export de carbone vers la zone mésopélagique (Planchon et al., 2013) nous permet de supposer que le phytoplancton présent dans la couche de Chl *a* s'accumule au fur et à mesure qu'il consomme du fer dissous. Nous supposerons qu'avant que le phytoplancton ne se développe (pendant la saison de pré-bloom, c'est-à-dire en hiver), la masse d'eau dans laquelle il s'est développé possédait une composition isotopique en fer dissous et particulaire homogène. Par conséquent nous supposerons que l'échantillon situé en dessous de la couche du maximum de Chl *a*, à 63m,

en S2 représente l'état initial de l'eau de mer avant que ne commence le processus d'assimilation biologique, dont l'état final est défini à 43m en S2 (maximum de Chl *a*). Selon les résultats de Planchon et al. (2013), la reminéralisation de la matière organique est très faible dans les 100 premiers mètres de la colonne d'eau en S2, par conséquent nous négligerons la possible contribution de la reminéralisation aux compositions isotopiques de ces 2 échantillons. Nous négligerons donc la contribution de la reminéralisation pour l'échantillon situé à 63m car nous ne disposons pas de la composition isotopique du fer particulière à 43m en S2, et nous appliquerons l'**équation 18 (chapitre I, section 3.1)** qui décrit l'évolution du substrat (ici DFe) en distillation de Rayleigh. En considérant que l'échantillon à 63m se retrouve appauvri de 0,04nmol/L à 43m, cela représente une perte de 31% du substrat DFe. Le facteur « f » de l'**équation 18**, qui définit la proportion de substrat restant, est donc égal à 69%. La composition isotopique du fer dissous étant de  $+0,40 \pm 0,07\%$  à l'état initial à 63m et de  $+0,47 \pm 0,07\%$  à l'état « f » à 43m, nous obtenons ainsi un facteur de fractionnement isotopique lors de l'assimilation biologique (entre le fer contenu dans le phytoplancton, noté « Phyto », et le DFe dans l'eau de mer) estimé à  **$\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Phyto-DFe}} = -0,19 \pm 0,32\%$  (2SD)** au niveau de la station S2. Bien que l'incertitude sur le calcul soit élevée ( $\pm 0,32\%$  en 2SD par méthode de Monte Carlo), ce facteur de fractionnement isotopique serait légèrement négatif. Cela signifierait que dans le domaine subtropical, le phytoplancton assimilerait préférentiellement les isotopes légers du fer dissous. Nous pouvons proposer que ce fractionnement serait caractéristique des dinoflagellés et des nanoflagellés qui sont les espèces de phytoplancton les plus abondantes dans le domaine subtropical (Beker et Boye, 2010). Ce résultat est en parfait accord avec les estimations effectuées au large de la Papouasie-Nouvelle-Guinée dans le Pacifique équatorial avec un  $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Phyto-DFe}}$  entre  $-0,25 \pm 0,10\%$  et  $-0,08 \pm 0,07\%$  (Radic et al., 2011), mais également avec une étude récente effectuée au large de la Nouvelle Zélande où le phytoplancton semble assimiler préférentiellement du Fe léger (Ellwood et al., 2015). Il semble également en accord avec ce qui avait été observé lors de l'assimilation biologique du fer par les plantes supérieures de stratégie 1 (où le fer est réduit dans le médium avant d'être incorporé dans les cellules), avec un enrichissement en isotopes légers du fer dans les cellules des plantes comparé aux sols dont provient le fer (Guelke et von Blanckenburg, 2007). Cet enrichissement en isotopes léger pendant l'assimilation biologique a également été observé pour les isotopes du Cd dans le Pacifique Nord (Lacan et al., 2006).

Pour les stations S3, S4 et S5, situées dans les domaines de l'ACC et de la Gyre de Weddell, le fort taux d'export de carbone vers la zone mésopélagique (Planchon et al., 2013) suggère que le phytoplancton (et son contenu en fer donc), est rapidement exporté sous forme de matière organique vers la zone mésopélagique. Un export rapide signifie donc que le fer particulière présent dans les échantillons de surface a été assimilé depuis très peu de temps et peut constituer ainsi un produit instantané de la réaction. Par conséquent, la différence instantanée entre le  $\delta^{56}\text{PFe}$  et le  $\delta^{56}\text{DFe}$  semble le mieux décrire le fractionnement isotopique induit par l'assimilation biologique dans ces 2 domaines. En appliquant l'**équation 23 (chapitre I, section 3.1)** aux échantillons situés à 28m, 57m et 31m respectivement pour les stations S3, S4 et S5 nous obtenons des facteurs de fractionnement isotopique de  **$\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Phyto-DFe}} = +0,18 \pm 0,11\%$  (2SD) en S3,  $+0,12 \pm 0,12\%$  (2SD) en S4 et de  $+0,24 \pm 0,11\%$  (2SD) en S5.** Ces facteurs de fractionnements isotopiques sont légèrement positifs, ce qui signifierait que dans les domaines de l'ACC et de la Gyre de Weddell, le phytoplancton

assimilerait préférentiellement les isotopes lourds du fer dissous. Nous pouvons supposer que ce fractionnement est caractéristique des diatomées qui sont les espèces de phytoplancton les plus abondantes dans ces 2 domaines (Beker et Boye, 2010). Ce résultat semble en accord avec ce qui avait été observé lors de l'assimilation biologique de fer par les plantes supérieures de stratégie 2 (où le fer est incorporé à la cellule sans réduction), avec un enrichissement en isotopes lourds du fer d'environ +0,2‰ dans les cellules des plantes comparé aux sols dont provient le fer (Guelke et von Blanckenburg, 2007).

Les facteurs de fractionnement estimés en S3, S4, et S5 diffèrent de ceux estimés en S2, mais également des résultats obtenus dans le pacifique équatorial et au large de la Nouvelle Zélande (Ellwood et al., 2015; Radic et al., 2011). Cette différence pourrait provenir d'un processus différent d'internalisation du fer selon les espèces phytoplanctoniques majoritaires présentes dans les différents domaines océaniques. En effet, si le fer est internalisé après réduction du Fe(III) en Fe(II) à la surface des cellules phytoplanctoniques, il est possible d'observer un enrichissement en isotopes léger à l'intérieur du phytoplancton, tandis que si la réduction du Fe(III) en Fe(II) se fait photochimiquement dans l'eau de mer, alors c'est un enrichissement en isotopes lourds qu'il est possible d'observer au sein du phytoplancton (S.G. John et al., 2012). Par ailleurs, la spéciation du Fe mesurée pendant la campagne révèle que le Fe(II) en surface des stations S3, S4 et S5 serait produit par photoréduction (Sarhou et al., 2011). Par conséquent, il semble possible que dans le domaine subtropical (S2), le fer soit assimilé après réduction du fer adsorbé à la surface des cellules phytoplanctoniques, tandis que dans les domaines de l'ACC et de la Gyre de Weddell (S3, S4 et S5), l'assimilation du Fe se fasse après réduction photochimique du fer dans l'eau de mer.

Dans la **section 4.1.4**, les compositions isotopiques de fer particulaire pour le phytoplancton ( $\delta^{56}\text{PFe}_{\text{bio}}$ ) ont été estimées à  $+0,20 \pm 0,10\text{‰}$  et  $+0,07 \pm 0,24\text{‰}$  pour les stations S3 et S5 respectivement. Nous pouvons également prendre en compte ces valeurs pour effectuer les calculs des facteurs de fractionnement isotopiques liés à l'assimilation biologique pour ces 2 stations, au niveau de la couche de maximum de Chl *a*. Nous obtenons alors des valeurs de  **$\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Phyto-SW DFe}} = +0.21 \pm 0.15\text{‰}$  (2SD) en S3 et de  $+0.14 \pm 0.29\text{‰}$  (2SD) en S5.** Ces estimations sont en accord avec celles calculées précédemment ( $+0,18 \pm 0,11\text{‰}$  (2SD) en S3 et  $+0,24 \pm 0,11\text{‰}$  (2SD) en S5). Nous pouvons alors supposer que nos estimations de la composition isotopique du fer particulaire dans le phytoplancton, mais également dans les aérosols était correcte.

#### 4.2.2. Iron isotopes evidence different internal iron sources in the intermediate and deep Ocean. (Abadie et al., soumis)

##### Résumé de l'article soumis

Le fer est un élément essentiel pour la productivité primaire au sein de l'océan. De fait, son cycle océanique est intimement relié au cycle global du carbone et au climat. Son rôle est particulièrement important dans les zones « High Nutrient Low Chlorophyll » (HNLC), où il limite la croissance du phytoplancton, notamment dans l'océan Austral.

Alors que beaucoup d'inconnues subsistent encore sur le cycle océanique du fer, les isotopes du fer se sont révélés être un outil prometteur pour son étude. Ici, nous présentons pour la première fois une section de compositions isotopiques de fer dissous dans l'océan Atlantique Sud et l'océan Austral, dans lequel se situe en partie une zone HNLC.

À travers toute la section, nous remarquons un minimum frappant en composition isotopique de fer dissous (*i.e.* du fer léger) aux profondeurs intermédiaires (entre 200 et 1300m), qui contraste avec des compositions isotopiques plus lourdes dans les eaux plus profondes.

Cette observation suggère que, tandis que la reminéralisation de la matière organique semble être la source principale de fer dissous aux profondeurs intermédiaires, ce qui est communément admis aujourd'hui, un processus différent domine les sources de fer dissous dans l'océan profond. Ce processus est vraisemblablement de la désorption ou de la dissolution des particules qui chutent dans la colonne d'eau.

La reconnaissance de ce processus est d'une importance fondamentale pour la modélisation du cycle océanique du fer et plus généralement pour la modélisation des cycles biogéochimiques océaniques et du climat.

**Iron isotopes reveal distinct dissolved iron sources and pathways in the intermediate versus deep Southern Ocean**

Cyril Abadie<sup>1</sup>†, Francois Lacan<sup>1</sup>, Amandine Radic<sup>1</sup>, Catherine Pradoux<sup>1</sup>, Franck Poitrasson<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> †Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiale, CNRS / CNES / IRD / Université Toulouse III, Observatoire Midi Pyrénées, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

<sup>2</sup> Géosciences Environnement Toulouse, CNRS/IRD/ Université Toulouse III, 14-16 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

Keywords: iron isotopes, Geotraces, South Atlantic, Southern Ocean, remineralization

†Corresponding author. Tel.: +33 561333003; E-mail address: [cyril.abadie@legos.obs-mip.fr](mailto:cyril.abadie@legos.obs-mip.fr) (C.Abadie)

**As an essential micronutrient, iron plays a key role in oceanic biogeochemistry and is therefore linked to the global carbon cycle and climate. Here we report the first dissolved iron (DFe) isotope section in the South Atlantic and Southern Ocean. Throughout the section, a striking dissolved iron isotope minimum (light iron) is observed at intermediate depths (200 to 1300m), contrasting with heavier isotopic compositions in deep waters. These data reveal distinct DFe origins between the intermediate and deep layers. We hypothesize that i) at intermediate depths the dominant DFe sources are linked to organic matter remineralization, either in the water column or at the margins where it allows sediment reductive dissolution, ii) in deeper layers, non-reductive release of DFe (desorption, dissolution) from particulate iron (organic and/or lithogenic) dominates. If confirmed, these differences, suggested for the Southern Ocean, but which may occur in other oceanic regions, could have significant impacts on oceanic biogeochemical cycles modelling.**

Since the discovery that Fe is a limiting factor for phytoplankton growth<sup>1</sup>, numerous studies have attempted to better constrain its cycle, sources and sinks, and the processes occurring within the water column. While atmospheric dust dissolution has long been thought to be the main source of dissolved iron (DFe) to the open ocean, recent studies highlighted other

potential sources of DFe to the ocean including dissolution and/or desorption from continental margins sediments with or without Fe reduction, riverine inputs and hydrothermal activity<sup>1</sup>.

Whereas the oceanic iron cycle is partially controlled by biological processes, it is, unlike major nutrients, i) widely present in the water column in the particulate form, notably as lithogenic particulate iron, and ii) it occurs as a particle reactive element, that makes dissolved iron sensitive to scavenging processes (i.e., adsorption/desorption onto sinking particles). Recent works suggest continuous exchanges between the dissolved and particulate iron phases<sup>2</sup>, as previously proposed for thorium and protactinium<sup>3</sup>, Rare Earth Elements<sup>4,5</sup>, and copper<sup>6</sup>. The relative importance of those organic and inorganic processes on the control of the iron cycle remains largely unknown.

Iron isotopes recently emerged as a new powerful tool to help constraining the Fe sources and oceanic cycle<sup>2,7-16</sup>. The isotopic signatures of the various iron sources to the ocean are summarized in Figure 1. It can be inferred from those diverse signatures that iron isotopes will bring new constraints on the various DFe sources to the ocean. In addition, several processes involved in the iron cycling within the water column (biological uptake, remineralization, scavenging, adsorption, desorption, dissolution, precipitation, organic complexation, and redox processes) may fractionate iron isotopes<sup>16-24</sup>. Hence, such isotopic fractionations may also bring additional constraints on the iron cycle within the water column.

Very few studies reported dissolved  $\delta^{56}\text{Fe}$  ( $\delta^{56}\text{DFe}$ ) values in the open ocean so far. Dissolved  $\delta^{56}\text{Fe}$  range from -0.13 to  $+0.21\pm 0.08\text{‰}$  in the South-Eastern Atlantic<sup>7</sup>, from  $-1.35\pm 0.03\text{‰}$  to  $+0.80\pm 0.06\text{‰}$  in the North Atlantic<sup>11,12</sup>, and from  $-0.03\pm 0.07\text{‰}$  to  $+0.58 \pm 0.08\text{‰}$  in the Equatorial Pacific<sup>2,9</sup>. However, there is a lack of iron isotope data in HNLC areas. Here we report a section of dissolved iron isotopic compositions in the South Atlantic and Southern Ocean. The dominant feature of the section is a striking dissolved iron isotopic minimum (light DFe, ranging from -0.17 to -0.74‰) found at intermediate depth, all along the section from the subtropical domain to the Weddell Gyre, contrasting with heavier DFe in the deeper layers. Such a depth profile isotopic pattern is suggested to reflect contrasted DFe origins in these different layers, whether due to external DFe sources or DFe release from particles within the water masses.

Samples for this study were collected on board the French R/V Marion Dufresne from 8 February to 24 March 2008 in the Atlantic sector of the Southern Ocean, which partly lies within a HNLC area, during the Bonus/GoodHope (BGH) cruise (GEOTRACES cruise GIPY4). Figure 2a shows the studied area, with the 5 stations where the samples were collected, together with the main oceanographic fronts and currents. Apart from the Agulhas current carrying waters from the Indian Ocean westwards (the Indian influence being observed down to approximately 1500m depth<sup>25</sup>), the flows across the section are dominated by eastwards currents, the Antarctic Circumpolar Current (ACC) and the Northern limb of the Weddell Gyre<sup>25</sup>. Figure 2b displays the hydrographic properties, potential temperature, salinity and dissolved O<sub>2</sub> concentrations from the five stations, highlighting the main samples and water masses discussed below.

## Results

Sampling and analytical procedures are described in the methods section at the end of the article. Dissolved Fe concentrations and isotopic compositions are shown in Fig. 3. Concentrations range from 0.05 to 0.90 nmol.kg<sup>-1</sup> (Table 1). They tend to decrease from North to South with maximum values in S1 close to the African margin, minimum values in S4 in the ACC, and then are increasing in station S5 in the Weddell Gyre. Profiles of DFe display a nutrient-like shape, with a surface minimum and an increase with depth. Dissolved Fe isotopic compositions range from -0.74‰ to +0.47‰. The  $\delta^{56}\text{DFe}$  values become more negative when going from the subtropical domain in S1 to the South in the ACC domain (S4). These  $\delta^{56}\text{DFe}$  negative values remain in the Weddell Gyre, in S5.

## Discussion

**Origin of the  $\delta^{56}\text{DFe}$  minimum at intermediate depths.** For all stations, a prominent feature of our dataset lies with a minimum in  $\delta^{56}\text{DFe}$  at intermediate depths ranging from  $-0.74 \pm 0.07\text{‰}$  in S5 to  $+0.17 \pm 0.07\text{‰}$  in S1, with its intensity decreasing from South to North (Fig. 3). This feature has not been seen so far in the few other oceanic regions where  $\delta^{56}\text{DFe}$  studies have been conducted, notably in the North Atlantic<sup>11</sup> and in the Equatorial Pacific<sup>2,9</sup>.

At first glance, one could think that the main reason explaining this feature could be meridional transport of the signal along the section. This was our first thought. A comprehensive examination of the area suggests that this is implausible for several reasons: a) The most negative iron isotope compositions from different stations correspond to distinct water masses. This is shown by the contrasted  $\theta$ , S and dissolved O<sub>2</sub> properties of the waters carrying the  $\delta^{56}\text{DFe}$  minimum, as displayed in Fig. 2b. For stations S2 and S3, the  $\delta^{56}\text{DFe}$  minimum coincides with the Antarctic Intermediate Water (AAIW, characterized by a salinity minimum, Fig. 2b and 4a). At station S1, its depth cannot be precisely determined because two samples have the same  $\delta^{56}\text{DFe}$  value within uncertainties ( $-0.17 \pm 0.07\text{‰}$  at 763m and  $-0.12 \pm 0.07\text{‰}$  at 1271m): it could correspond either to the AAIW (of Indian origin, 763m) or to the Upper Circumpolar Deep Water (UCDW, 1271m), characterized by an oxygen minimum (Fig. 2b and 4c). For station S4, it corresponds to the UCDW and at station S5, the  $\delta^{56}\text{DFe}$  minimum is found at 205m, in subsurface Weddell Gyre waters. One could argue that a northward dilution (from S5) of the  $\delta^{56}\text{DFe}$  minimum through mixing with the overlying and/or underlying water masses along the section could lead to observed  $\delta^{56}\text{DFe}$  distribution. However, mixing calculations (not shown) based primarily on  $\theta$ -S, but also secondarily on O<sub>2</sub> and nutrients, indicate that such water masses mixing cannot explain the  $\delta^{56}\text{DFe}$  minima. b) Whereas water masses flow along surfaces of equal neutral densities, the  $\delta^{56}\text{DFe}$  minima are found at significantly different neutral densities (see the section in Fig. 4b, and the profiles in Supplementary Figure 1). Considering the sampling vertical resolution, one could argue that the actual minima are not located where the minimum values were measured, but potentially everywhere between the overlying and underlying samples, thereby defining a depth range for the  $\delta^{56}\text{DFe}$  minimum at

each station. The  $\theta$ -S and neutral density properties for those depth ranges are displayed in Fig. 5 and Supplementary Figure 2, respectively. Figure 5 shows that these ranges define four distinct groups of  $\theta$ -S properties, [S1], [S2-S3], [S4] and [S5], which do not overlap. This unambiguously indicates that the  $\delta^{56}\text{DFe}$  minima are found in distinct water masses (wherever the actual  $\delta^{56}\text{DFe}$  minima are located in the ranges defined above). Similarly, Supplementary Figure 2 shows that the  $\delta^{56}\text{DFe}$  minima at S1 and S4 are found at significantly distinct neutral densities (even when taking into account potential biases due to the sampling resolution or measurement uncertainties). Overall, this confirms points a) and b) above: the  $\delta^{56}\text{DFe}$  minima are not found throughout the section within a single water mass nor at a single neutral density level. c) Within the studied area, in most places and most depths, zonal (along latitudes) velocities are typically one order of magnitude greater than meridional (along longitudes) velocities<sup>26</sup>. Therefore the flows in the depth range of our observed  $\delta^{56}\text{DFe}$  minima are mainly perpendicular to our section. This implies that a signature found at one of our station may in no way be considered to result from a direct transport along our section. For stations S2 to S5 the flow is mainly eastwards (Fig. 2), so that the observed signatures have to come from the west, while at S1 the flow is mainly westward (Fig. 2) so that the signal likely originates from the east. d) Isotopic composition of neodymium ( $\epsilon\text{Nd}$ ) data from the present cruise<sup>27</sup>, but also from three other cruises in the same area (ANT XV/2, ANT XV/3 and ANT XVI/3)<sup>28</sup> conclude that the Nd isotopic signatures observed along the Bonus/Goodhope transect result from zonal (as opposed to meridional) transport.

Even if when looking at the meridional sections shown in Fig. 3b ( $\delta^{56}\text{DFe}$ ) and Fig. 4 (salinity, neutral density, O<sub>2</sub> and apparent oxygen utilization), one could have the impression that the  $\delta^{56}\text{DFe}$  minimum at intermediate depths is transported meridionally along the section, from the four reasons described above, it seems implausible that meridional transport along the section could be the main reason explaining this feature.

Four alternative hypotheses are considered below to explain the observed intermediate isotopically light Fe signature. The first two points below explore the hypothesis of an isotopic signature produced locally i.e. that could be explained by a process occurring at the location and time of sampling.

(i) The reduction of Fe(III) into Fe(II) produces light iron isotopes in the dissolved phase<sup>29</sup>. Measurements of dissolved Fe(II) during the BGH cruise<sup>30</sup> showed that reduction of Fe principally occurs close to the surface, but not at intermediate depths. This indicates that local iron reduction (at the time and location of sampling) was not responsible for the observed intermediate depth  $\delta^{56}\text{DFe}$  minimum. This does not imply that redox processes occurring before sampling (upstream) could not have contributed to the observed minimum. For instance, Fe reduction, taking place either in the external DFe sources (e.g., reductive Fe dissolution in margin sediments), or within the water masses upstream the sampling location (notably associated to organic matter regeneration processes, e.g., microbial reduction in aggregates), then followed by an oxidation, could explain the observed light signatures. This is discussed below (points (iii) and (iv) about the transport of remote signals).



(ii) Another hypothesis would be that the  $\delta^{56}\text{DFe}$  minimum results from an isotopic fractionation between the dissolved and the particulate phases occurring locally. However, in such a case, enrichment in light DFe isotopes would correspond to enrichment in heavy particulate Fe (PFe) isotopes at the same depth. Particulate Fe isotope data do not display any specific enrichment in heavy Fe isotopes<sup>31</sup>. This implies that the  $\delta^{56}\text{DFe}$  minimum found at intermediate depths is not related to a local (at the time and location of sampling) isotopic fractionation between DFe and PFe (but again this does not exclude the possibility that such isotopic fractionation occurred upstream the sampling zone and therefore contributed to the observed intermediate depth  $\delta^{56}\text{DFe}$  minimum).

The two points above show that a local isotopic fractionation cannot explain the observed feature. Therefore, it must be linked to a remote signal. In other words the origins of the minima have to be looked for upstream of the sampling locations, west of the section for stations S2 to S5 and east of it for S1. The two following points now explore hypotheses related to such remote influences.

(iii) The hypothesis according to which this minimum would be the result of remineralization occurring along the histories of the water masses is now discussed. Figure 4d displays the  $\delta^{56}\text{DFe}$  profiles superimposed on apparent oxygen utilization (AOU), which provides an estimation of the integrated intensity of remineralization since a water mass left the surface. For a better view,  $\delta^{56}\text{DFe}$  are plotted as a function of AOU in Supplementary Figure 3. The minimum of  $\delta^{56}\text{DFe}$  only corresponds to the maximum of AOU for stations S1 and S4. This is not surprising because the  $\delta^{56}\text{DFe}$  minimum at these two stations is found in the UCDW, which is known for having encountered especially high levels of remineralization<sup>32</sup>. This suggests that remineralization, occurring upstream of the section, within the UCDW as it ages, could explain the  $\delta^{56}\text{DFe}$  minimum found in the UCDW, which could, through complex zonal and meridional transports of the Southern Ocean, reach stations S1 and S4. This would explain the minima observed at these 2 stations but not at the 5 stations. The isotopic fractionations associated to organic matter remineralization processes have not yet been extensively constrained, however, remineralization could potentially release light iron, for various reasons, kinetic fractionation, an initially light signature of the remineralized matter (a recent study does suggest a preferential uptake of light Fe isotopes by phytoplankton<sup>16</sup>) or reduction steps involved in several remineralization mechanisms (e.g. grazing<sup>33,34</sup>, microbial reduction in aggregates<sup>35</sup>).

(iv) At the other stations (S2, S3 and S5), remineralization of organic matter could also play a role, but in a more indirect manner. At some oceanic margins, bacterial organic matter remineralization leads to anoxic conditions in the sediments due to bacterial respiration. These anoxic conditions lead to the reduction of Fe(III) into soluble Fe(II), which diffuses to the water column. There, iron is then rapidly reoxidized, but nevertheless keeps a light isotopic signature<sup>8,13-15</sup>. Such sources may contribute to the observed  $\delta^{56}\text{DFe}$  minimum in S2, S3 and S5. Part of the AAIW reaching stations S2 and S3 come from the Pacific Ocean, after a contact with the South American margin in Chile ( $75^\circ\text{W}/25^\circ\text{S}$ )<sup>32</sup>. There, within the Peruvian oxygen minimum zone (OMZ), reducing conditions lead to DFe release from the sediments<sup>36</sup>, likely enriched in light isotopes. The transport of such signatures, through the complex zonal and

meridional circulation of the ACC, could explain the light signatures found at S2 and S3 in the AAIW. This would mean that margin light iron isotope signatures would be transported over several thousands of kilometres. Similarly, large organic matter accumulation rates in the Antarctic Peninsula margin sediments, leading to reducing environments, provide DFe through reductive dissolution<sup>37</sup> which should imprint a light isotopic signature to the surrounding water masses. Again, the transport (both zonal and meridional) of this benthic signature could explain the negative signature found at station S5. The impact of matter inputs from the margins of South America and of the Antarctic Peninsula is supported by Nd isotopic compositions<sup>27,28</sup>. Such processes could also contribute to the observed signatures at S4. At S1, this is rather unlikely, given the fact that this station is under the influence of inputs from the African margin, from which pore waters (at intermediate depths) have been characterized by a slightly heavy iron isotopic composition<sup>10</sup>.

In summary, while looking at the whole  $\delta^{56}\text{DFe}$  section, a first idea would be that the intermediate depths  $\delta^{56}\text{DFe}$  minimum is transported from one end of the section to the other (North to South or conversely). The hydrodynamic setting of the area does not favor this interpretation. The above discussion rather suggests that this minimum is related to remineralization processes occurring within the water masses as they age (S1 and S4) and to continental margin sources involving Fe reductive dissolution linked to organic matter remineralization (S2, S3 and S5, but also potentially S4). The involvement of organic matter remineralization in both cases would explain why the isotopic imprints are found at similar depths throughout the section.

**Processes releasing DFe in the deep Southern Ocean.** The intermediate  $\delta^{56}\text{DFe}$  minimum contrasts with more positive values, found at the surface and in the deep layers (Table 1 and Fig. 3 and 4). Interpretation of the surface data are not discussed here, because this layer is potentially subjected to multiple external sources and processes, notably dust depositions, phytoplankton uptake and photo-reduction. Such a discussion would benefit from particulate Fe isotope data (to be published elsewhere). Below the surface layer, it is commonly admitted that competition between one release process, remineralization of organic matter, and one sink, scavenging, acts as the major control on DFe vertical distributions<sup>1,38-40</sup>.

The clear contrast between the intermediate and deep  $\delta^{56}\text{DFe}$  signatures along the Bonus/Goodhope section reveals that distinct in situ processes and/or external sources dominate the DFe cycle at these two depths. Making the assumption that the DFe sink at both depths (intermediate and deep) is dominated by the same process, scavenging<sup>1,38,39</sup>, then our observations suggest that the processes dominating the DFe sources in the deep layers are different from those invoked above for the intermediate layer. At depth, the non-reductive release of DFe from particles<sup>2,9-11</sup> could produce the observed isotopically heavier DFe, potentially through: i) desorption as suggested for thorium and protactinium<sup>3</sup>, rare earth elements<sup>4</sup> or copper<sup>6</sup>, or ii) ligand promoted dissolution. This hypothesis is supported by the recent documentation of the isotopic signature of a labile fraction of suspended particles (from the North Atlantic), which typical values are found around  $-0.3\text{‰}$ <sup>41</sup>. Adding to this value an

isotopic fractionation associated to non-reductive release, typically characterized by  $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe-PFe}} \approx +0.3\text{‰}^{2,9}$ , could lead to crustal like deep signatures observed for DFe along our transect, from -0.35 to +0.28‰. The particulate phases potentially involved in these processes could include both organic and inorganic particles, amongst which erosion products, notably from atmospheric and riverine inputs. These processes could occur either in the water column (from sinking particles), or at oxygenated margins. These signatures could then be transported within water masses, as the NADW (and LCDW) for instance.

Although the influence of hydrothermal inputs of DFe evidenced above the Mid Atlantic Ridge (close to our station S4)<sup>42</sup> is not seen in our DFe concentration data, nor in the BGH DFe concentration section<sup>43</sup>, the somehow slightly lighter deep signatures found at stations S4 and S5, as compared to S1, S2 and S3, could potentially reflect the impact of hydrothermal sources (since the latter have been shown to release isotopically light DFe in one study, in the North Atlantic<sup>11</sup>).

Overall these Fe isotope data clearly suggest that distinct processes and/or external sources dominate the control of the DFe cycle in the intermediate and deep layers of the studied area. This is the main conclusion of this study. It goes against an oversimplified view according to which remineralization of organic matter would be the major pathway releasing DFe in the deep Ocean<sup>1,38,39</sup>. Recognition of these differences, suggested for the Southern Ocean, but which may occur in other oceanic regions, could have important impacts for modeling the oceanic iron cycle and hence more broadly oceanic biogeochemical cycles, the global carbon cycle and the climate.

The DFe origins in each layers remains however much more hypothetical. We suggest that **(i)** DFe in the intermediate waters is linked to the remineralization of organic matter either in the water column as the water masses age (stations S1 and S4, potentially but not necessarily involving reduction processes) or at continental margins through reductive dissolution (stations S2, S3, S5 and potentially S4) and that **(ii)** DFe source in the deeper waters is dominated by distinct process (es): non-reductive release of DFe from particles, such as desorption, or ligand promoted dissolution, and/or a contribution of hydrothermal sources.

However, these hypotheses need to be confirmed by other in situ studies documenting the upstream Fe isotopic compositions (for instance in the Drake Passage and/or along the South-East American margin), in vitro experiments on the potential various processes releasing DFe to seawater (from organic and inorganic, including lithogenic, phases), and modelling studies that would take into account not solely DFe release through biotic remineralization of organic matter, but also abiotic processes releasing DFe from organic and inorganic particles.

This study shows that iron isotopes provide a much more detailed insight into the oceanic iron cycling than was previously possible using the simple consideration of Fe concentrations or other proxies.

## Methods

The samples were collected with acid-cleaned Go-Flo bottles attached on a Kevlar line. Profiles were sampled down to a maximum depth of 4068m (the length of the Kevlar line), with 9 to 10 depths per profile. Although the sampling vertical resolution is limited below 1000m, samples were taken in the core of all major water masses at each station. They were tripped with Teflon messengers. Depths of closures and the absence of leak were carefully checked with i) a pressure sensor to measure the inclination of the cable and ii) measurements of salinities, nitrate and silicate concentrations. Samples were filtered with 0.4 $\mu$ m pore size, 90mm diameter Nuclepore membranes and acidified on board, just after collection, within a trace metal clean container<sup>44</sup>.

A <sup>57</sup>Fe-<sup>58</sup>Fe double spike was added to the filtered seawater with a spike to sample ratio ranging from 1 to 3. Iron in these samples was then preconcentrated using a NTA superflow resin<sup>44</sup>. 5% of the solution was taken for multi-elemental analysis with an Element XR ICP-MS (Observatoire Midi Pyrénées, Toulouse, France). The accuracy of DFe concentrations were determined with the geostandard SLRS-5 with certified values of [Fe] =91.2 $\pm$ 5.8ppb, while our measurements were [Fe] =90.5 $\pm$ 2.9ppb (n=12, 2SD). It was subsequently purified using an AGMP1 anionic resin<sup>44</sup>. Average recovery for the overall DFe treatments was 104 $\pm$ 8% (2SD, n=49), and the blank of DFe was 1.3 $\pm$ 3.2 ng (2SD, n=8). Dissolved Fe concentrations display an average discrepancy of 3% between replicates (with a maximum discrepancy of 7.1%).

The iron isotopic composition ( $\delta^{56}\text{Fe}$ ) is defined as:

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

where  $\delta^{56}\text{Fe}$  is reported relative to the IRMM-14 reference material. Iron isotopic compositions were measured with a Neptune MC-ICPMS at the Observatoire Midi Pyrénées (Toulouse, France), following a previously published method<sup>44</sup>. Our measurements of the ETH-STD gave a mean value of  $\delta^{56}\text{Fe} = +0.52 \pm 0.07\text{‰}$ , (2SD, n=107). It is undistinguishable from those reported in the literature from six different laboratories,  $\delta^{56}\text{Fe} = +0.53 \pm 0.06\text{‰}$ , 2SD, n=6<sup>44</sup>. This suggests our measurements are unbiased. The external precision measured from repeated analysis of the ETH-STD was found to be of 0.07‰ (2SD), while the internal precision for individual samples varied between 0.03‰ and 0.12‰ (2SE, Table 1). Several seawater replicates were measured and they reproduced to within  $\pm 0.06\text{‰}$  (2SD) on average. The limiting factor is therefore the external precision (0.07‰, 2SD), except when the internal precision is larger than this value. Therefore, sample uncertainty will be characterized by the external precision (0.07‰) or the internal precision when the latter is larger than 0.07‰.

## References

1. Boyd, P. W. & Ellwood, M. J. The biogeochemical cycle of iron in the ocean. *Nature Geoscience* 3, 675–682 (2010).
2. Labatut, M. et al. Iron sources and dissolved-particulate interactions in the seawater of the Western Equatorial Pacific, iron isotope perspectives. *Global Biogeochem. Cycles* 2014GB004928 (2014). doi:10.1002/2014GB004928
3. Bacon, M. P. & Anderson, R. F. Distribution of thorium isotopes between dissolved and particulate forms in the deep sea. *J. Geophys. Res.* 87, 2045–2056 (1982).
4. Nozaki, Y. & Alibo, D. S. Importance of vertical geochemical processes in controlling the oceanic profiles of dissolved rare earth elements in the northeastern Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 205, 155–172 (2003).
5. Lacan, F. & Jeandel, C. Neodymium isotopes as a new tool for quantifying exchange fluxes at the continent–ocean interface. *Earth and Planetary Science Letters* 232, 245–257 (2005).
6. Little, S. H., Vance, D., Siddall, M. & Gasson, E. A modeling assessment of the role of reversible scavenging in controlling oceanic dissolved Cu and Zn distributions. *Global Biogeochem. Cycles* 27, 780–791 (2013).
7. Lacan, F. et al. Measurement of the isotopic composition of dissolved iron in the open ocean. *Geophysical Research Letters* 35, L24610 (2008).
8. John, S. G., Mendez, J., Moffett, J. & Adkins, J. The flux of iron and iron isotopes from San Pedro Basin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 93, 14–29 (2012).
9. Radic, A., Lacan, F. & Murray, J. W. Iron isotopes in the seawater of the equatorial Pacific Ocean: New constraints for the oceanic iron cycle. *Earth and Planetary Science Letters* 306, 1–10 (2011).
10. Homoky, W. B., John, S. G., Conway, T. M. & Mills, R. A. Distinct iron isotopic signatures and supply from marine sediment dissolution. *Nat Commun* 4, (2013).
11. Conway, T. & John, S. G. Quantification of dissolved iron sources to the North Atlantic Ocean. *Nature* 511, 212–215 (2014).
12. John, S. G. & Adkins, J. The vertical distribution of iron stable isotopes in the North Atlantic near Bermuda. *Global Biogeochemical Cycles* 26, (2012).
13. Severmann, S., McManus, J., Berelson, W. M. & Hammond, D. E. The continental shelf benthic iron flux and its isotope composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 3984–4004 (2010).

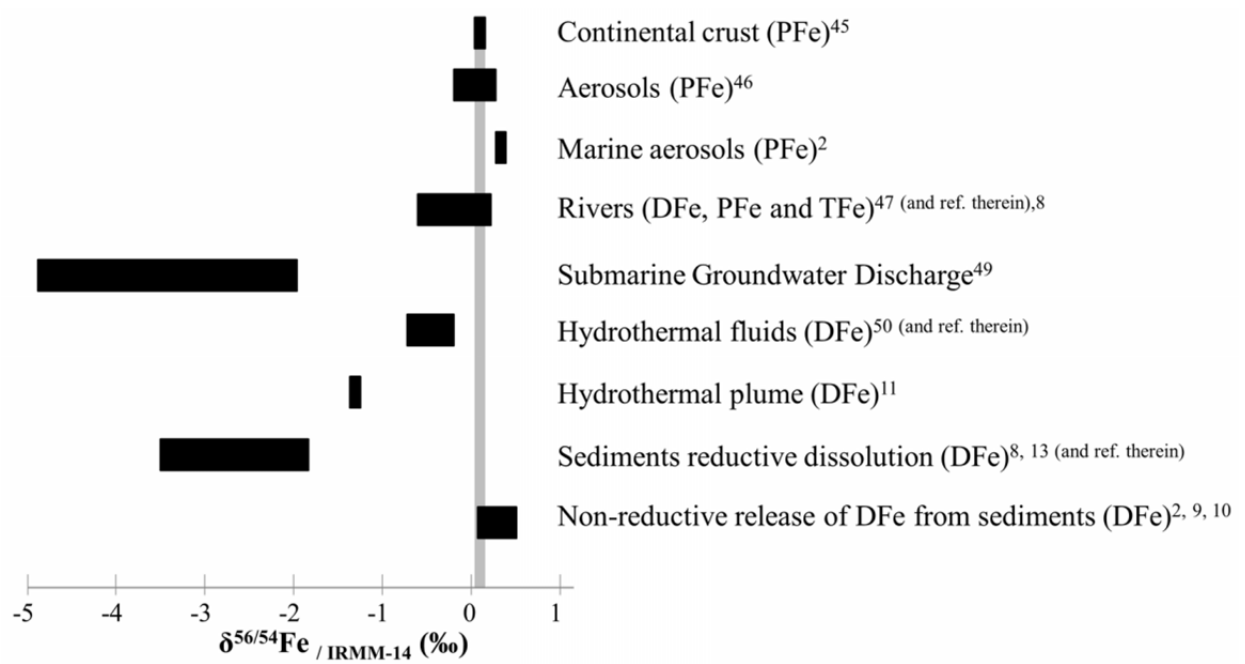
14. Severmann, S., Johnson, C. M., Beard, B. L. & McManus, J. The effect of early diagenesis on the Fe isotope compositions of porewaters and authigenic minerals in continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 2006–2022 (2006).
15. Homoky, W. B., Severmann, S., Mills, R. A., Statham, P. J. & Fones, G. R. Pore-fluid Fe isotopes reflect the extent of benthic Fe redox recycling: Evidence from continental shelf and deep-sea sediments. *Geology* 37, 751–754 (2009).
16. Ellwood, M. J. et al. Iron stable isotopes track pelagic iron cycling during a subtropical phytoplankton bloom. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112, E15–E20 (2015).
17. Beard, B. L. et al. Iron isotope fractionation between aqueous ferrous iron and goethite. *Earth and Planetary Science Letters* 295, 241–250 (2010).
18. Crosby, H. A., Roden, E. E., Johnson, C. M. & Beard, B. L. The mechanisms of iron isotope fractionation produced during dissimilatory Fe(III) reduction by *Shewanella putrefaciens* and *Geobacter sulfurreducens*. *Geobiology* 5, 169–189 (2007).
19. Friedrich, A. J., Beard, B. L., Scherer, M. M. & Johnson, C. M. Determination of the Fe(II)<sub>aq</sub>–magnetite equilibrium iron isotope fractionation factor using the three-isotope method and a multi-direction approach to equilibrium. *Earth and Planetary Science Letters* 391, 77–86 (2014).
20. Johnson, C. M., Roden, E. E., Welch, S. A. & Beard, B. L. Experimental constraints on Fe isotope fractionation during magnetite and Fe carbonate formation coupled to dissimilatory hydrous ferric oxide reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 963–993 (2005).
21. Kappler, A., Johnson, C. M., Crosby, H. A., Beard, B. L. & Newman, D. K. Evidence for equilibrium iron isotope fractionation by nitrate-reducing iron(II)-oxidizing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 2826–2842 (2010).
22. Clayton, R. E., Hudson-Edwards, K. A., Malinovsky, D. & Andersson, P. Fe isotope fractionation during the precipitation of ferrihydrite and transformation of ferrihydrite to goethite. *Mineralogical Magazine* 69, 667–676 (2005).
23. Dideriksen, K., Baker, J. A. & Stipp, S. L. S. Equilibrium Fe isotope fractionation between inorganic aqueous Fe(III) and the siderophore complex, Fe(III)-desferrioxamine B. *Earth and Planetary Science Letters* 269, 280–290 (2008).
24. Kiczka, M. et al. Iron isotope fractionation during proton- and ligand-promoted dissolution of primary phyllosilicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 3112–3128 (2010).
25. Bown, J. et al. The biogeochemical cycle of dissolved cobalt in the Atlantic and the Southern Ocean south off the coast of South Africa. *Marine Chemistry* 126, 193–206 (2011).

26. Chu, P. C. & US Navy. World Ocean Geostrophic Velocity Inverted from World Ocean Atlas 2013 with the P-Vector Method (NODC Accession 0121576). National Oceanographic Data Center, NOAA. Dataset. [03232015] (2015).
27. Garcia-Solsona, E. et al. Rare earth elements and Nd isotopes tracing water mass mixing and particle-seawater interactions in the SE Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 125, 351–372 (2014).
28. Hegner, E., Dauelsberg, H. J., van der Loeff, M. M. R., Jeandel, C. & de Baar, H. J. W. Nd isotopic constraints on the origin of suspended particles in the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 8, Q10008 (2007).
29. Johnson, C. M., Beard, B. L. & Roden, E. E. The Iron Isotope Fingerprints of Redox and Biogeochemical Cycling in Modern and Ancient Earth. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 36, 457–493 (2008).
30. Sarthou, G. et al. Labile Fe(II) concentrations in the Atlantic sector of the Southern Ocean along a transect from the subtropical domain to the Weddell Sea Gyre. *Biogeosciences* 8, 2461–2479 (2011).
31. Abadie, C., Lacan, F., Radic, A. & Poitrasson, F. Dissolved and Particulate Iron Concentrations and Isotopic Compositions in the South Atlantic and Southern Ocean. *Mineralogical Magazine* 77, 551 (2013).
32. Morozov, E. G., Demidov, A. N., Tarakanov, R. Y. & Zenk, W. Abyssal Channels in the Atlantic Ocean. (2010).
33. Sarthou, G. et al. The fate of biogenic iron during a phytoplankton bloom induced by natural fertilisation: Impact of copepod grazing. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 55, 734–751 (2008).
34. Hutchins, D. A., Wang, W.-X. & Fisher, N. S. Copepod grazing and the biogeochemical fate of diatom iron. *Limnology and Oceanography* 40, 989–994 (1995).
35. Alldredge, A. L. & Cohen, Y. Can Microscale Chemical Patches Persist in the Sea? Microelectrode Study of Marine Snow, Fecal Pellets. *Science* 235, 689–691 (1987).
36. Bruland, K. W., Rue, E. L., Smith, G. J. & DiTullio, G. R. Iron, macronutrients and diatom blooms in the Peru upwelling regime: brown and blue waters of Peru. *Marine Chemistry* 93, 81–103 (2005).
37. Measures, C. I. et al. The influence of shelf processes in delivering dissolved iron to the HNLC waters of the Drake Passage, Antarctica. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 90, 77–88 (2013).
38. Wu, J. & Boyle, E. Iron in the Sargasso Sea: Implications for the processes controlling dissolved Fe distribution in the ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 16, 1086 (2002).

39. Bruland, K., Orians, K. & Cowen, J. Reactive trace metals in the stratified central North Pacific. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 58, 3171–3182 (1994).
40. Boyd, P. W., Ibsanmi, E., Sander, S. G., Hunter, K. A. & Jackson, G. A. Remineralization of upper ocean particles: Implications for iron biogeochemistry. *Limnology and Oceanography* 55, 1271–1288 (2010).
41. Revels, B. N., Ohnemus, D. C., Lam, P. J., Conway, T. M. & John, S. G. The isotope signature and distribution of particulate iron in the north Atlantic ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* (2014). doi:10.1016/j.dsr2.2014.12.004
42. Klunder, M. B., Laan, P., Middag, R., De Baar, H. J. W. & van Ooijen, J. C. Dissolved iron in the Southern Ocean (Atlantic sector). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 58, 2678–2694 (2011).
43. Chever, F. et al. Physical speciation of iron in the Atlantic sector of the Southern Ocean along a transect from the subtropical domain to the Weddell Sea Gyre. *Journal of Geophysical Research-Oceans* 115, (2010).
44. Lacan, F. et al. High-Precision Determination of the Isotopic Composition of Dissolved Iron in Iron Depleted Seawater by Double Spike Multicollector-ICPMS. *Analytical Chemistry* 82, 7103–7111 (2010).
45. Poitrasson, F. On the iron isotope homogeneity level of the continental crust. *Chemical Geology* 235, 195–200 (2006).
46. Beard, B. L., Johnson, C. M., Von Damm, K. L. & Poulson, R. L. Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans. *Geology* 31, 629–632 (2003).
47. Poitrasson, F. et al. Iron isotope composition of the bulk waters and sediments from the Amazon River Basin. *Chemical Geology* 377, 1–11 (2014).
48. Fantle, M. S. & DePaolo, D. J. Iron isotopic fractionation during continental weathering. *Earth and Planetary Science Letters* 228, 547–562 (2004).
49. Rouxel, O., Sholkovitz, E., Charette, M. & Edwards, K. J. Iron isotope fractionation in subterranean estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 3413–3430 (2008).
50. Rouxel, O., Shanks III, W. C., Bach, W. & Edwards, K. J. Integrated Fe- and S-isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific Rise 9–10°N. *Chemical Geology* 252, 214–227 (2008).
51. Schlitzer, R. Ocean Data View. (2009). at <<http://odv.awi.de>>



**Figure 1. Isotopic composition of iron sources to the ocean (in ‰ relative to IRMM-14).** DFe, PFe and TFe stand for dissolved, particulate and total iron, respectively<sup>2,8-11,13,45-50</sup>.



**Figure 2. A) Sea Surface Temperature (SST in °C) map of the studied area during the Bonus/GoodHope cruise. S1 to S5 are the five sampled stations. Arrows and dashed lines represent the main currents and fronts, respectively. ACC = Antarctic Circumpolar Current, STF = Subtropical Front, SAF = Subantarctic Front, PF = Polar Front, SACCF = Southern ACC Front, Sby = Southern boundary of the ACC. SST map produced by the CCAR (Colorado Center for Astroynamics Research) data viewer using data from the GHRSSST (Group for High Resolution Sea Surface Temperature). B) Potential temperature ( $\theta$  in °C) vs Salinity (S) diagram. Potential density ( $\sigma_\theta$  in  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), and dissolved oxygen concentrations are shown. I-AAIW: Antarctic Intermediate Water of Indian Ocean origin; A-AAIW: Antarctic Intermediate Water of Atlantic Ocean origin; UCDW: Upper Circumpolar Deep Water; WG: Weddell Gyre. Black triangles indicate the depths of some iron samples. At each station, the intermediate depth  $\delta^{56}\text{Fe}$  minimum sample is indicated by a black arrow. The water masses carrying these minima are identified on the diagram (dashed ellipses). This figure was made using Ocean Data View<sup>51</sup>.**

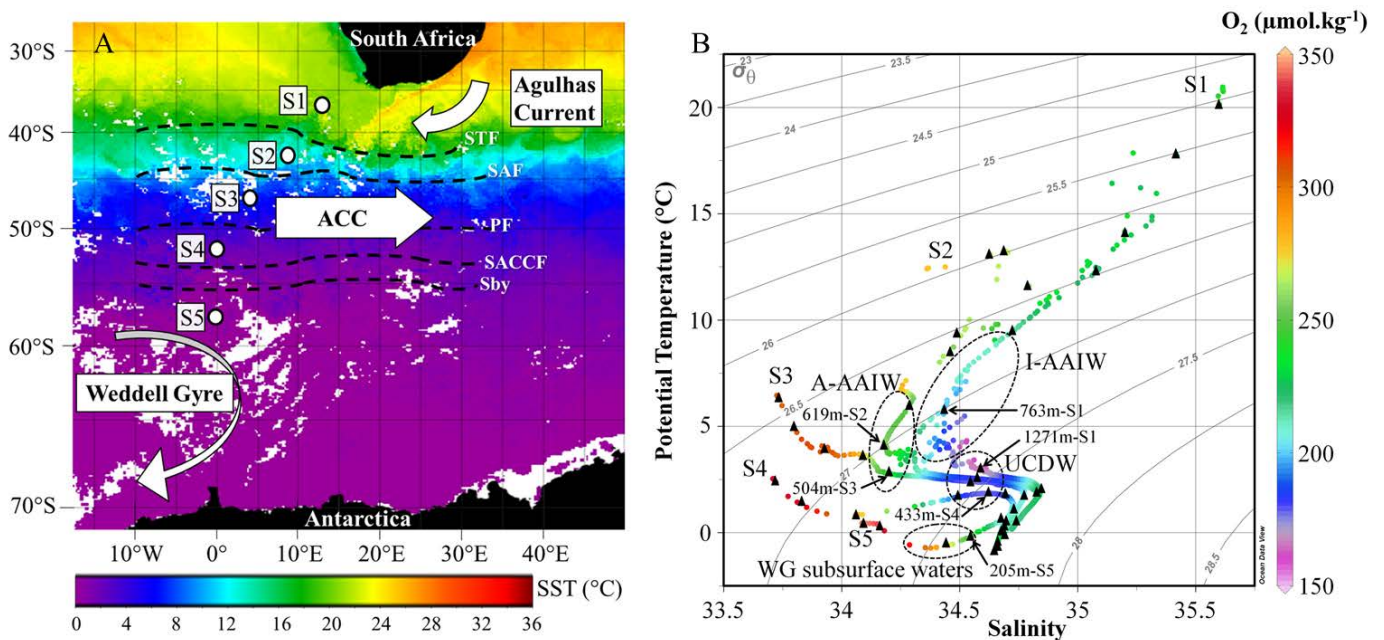


Figure 3. Sections of A) dissolved iron concentrations ( $[DFe]$  in  $\text{nmol.kg}^{-1}$ ) and B) dissolved iron isotopic composition ( $\delta^{56}DFe$  relative to IRMM-14 in ‰) of seawater samples taken during the Bonus/GoodHope cruise (black dots). Fronts and domains are also represented (See Fig. 2 for acronyms). STZ = Sub Tropical Zone; SAZ = Sub Antarctic Zone; PFZ = Polar Front Zone. This figure was made using Ocean Data View<sup>51</sup>.

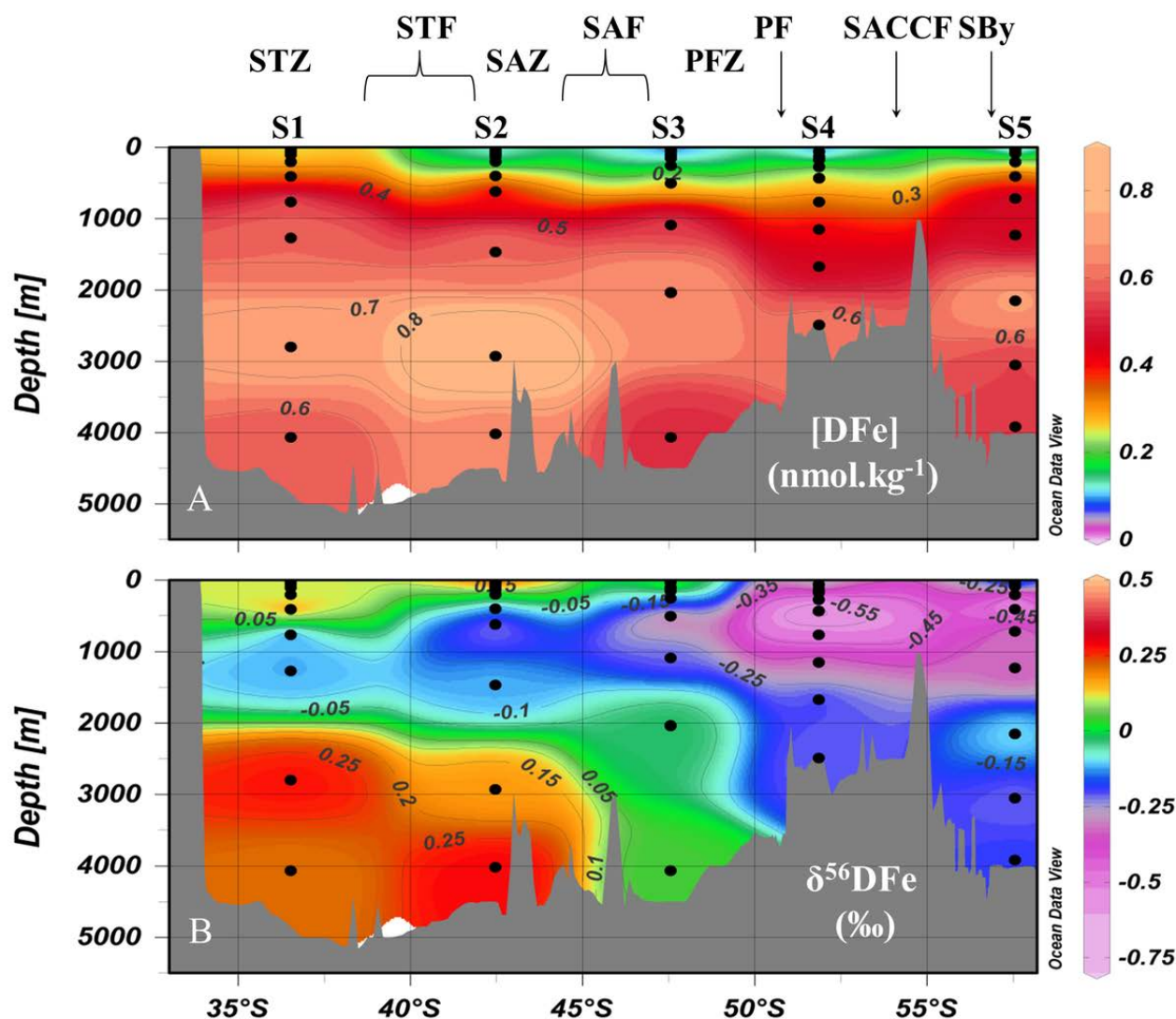
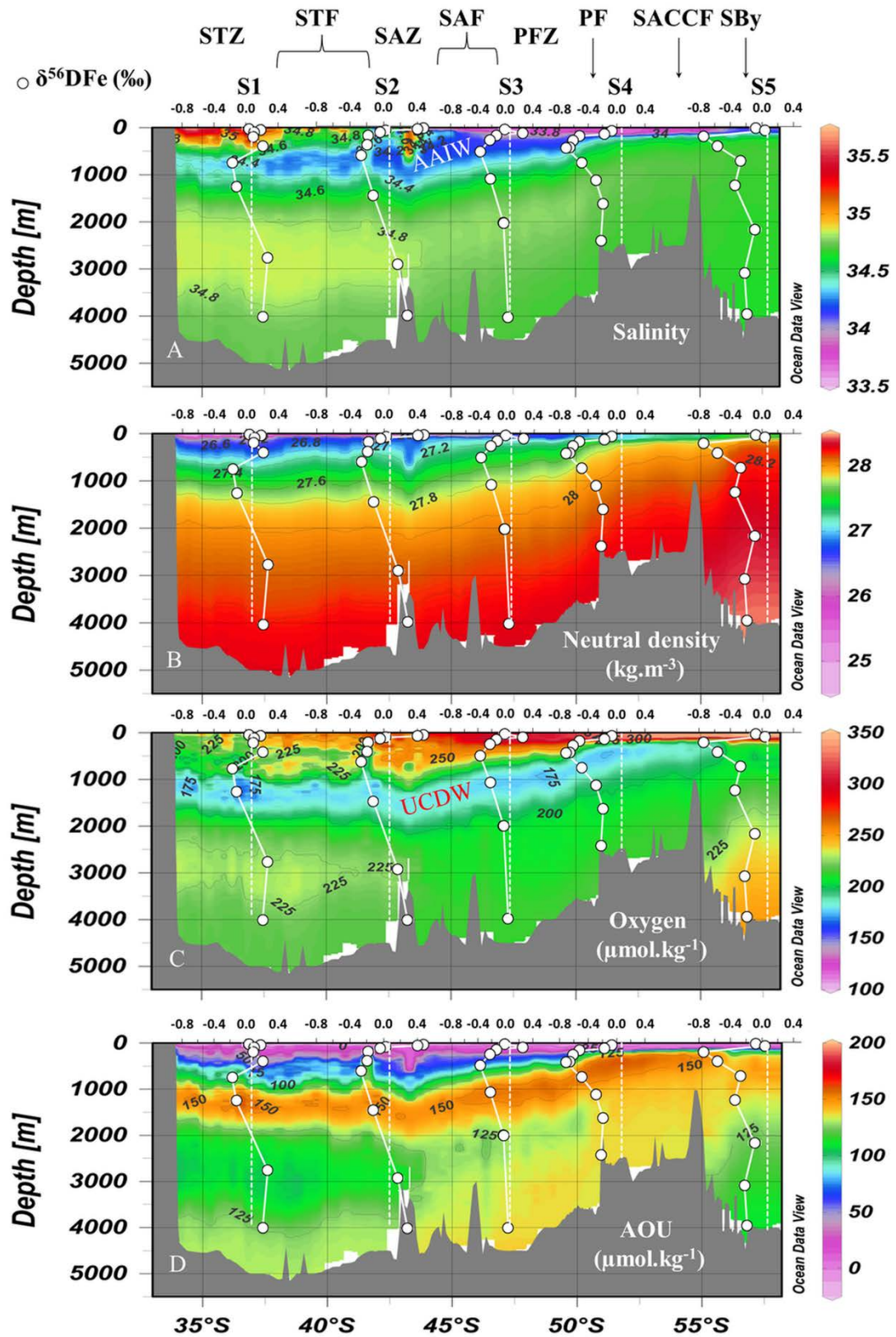
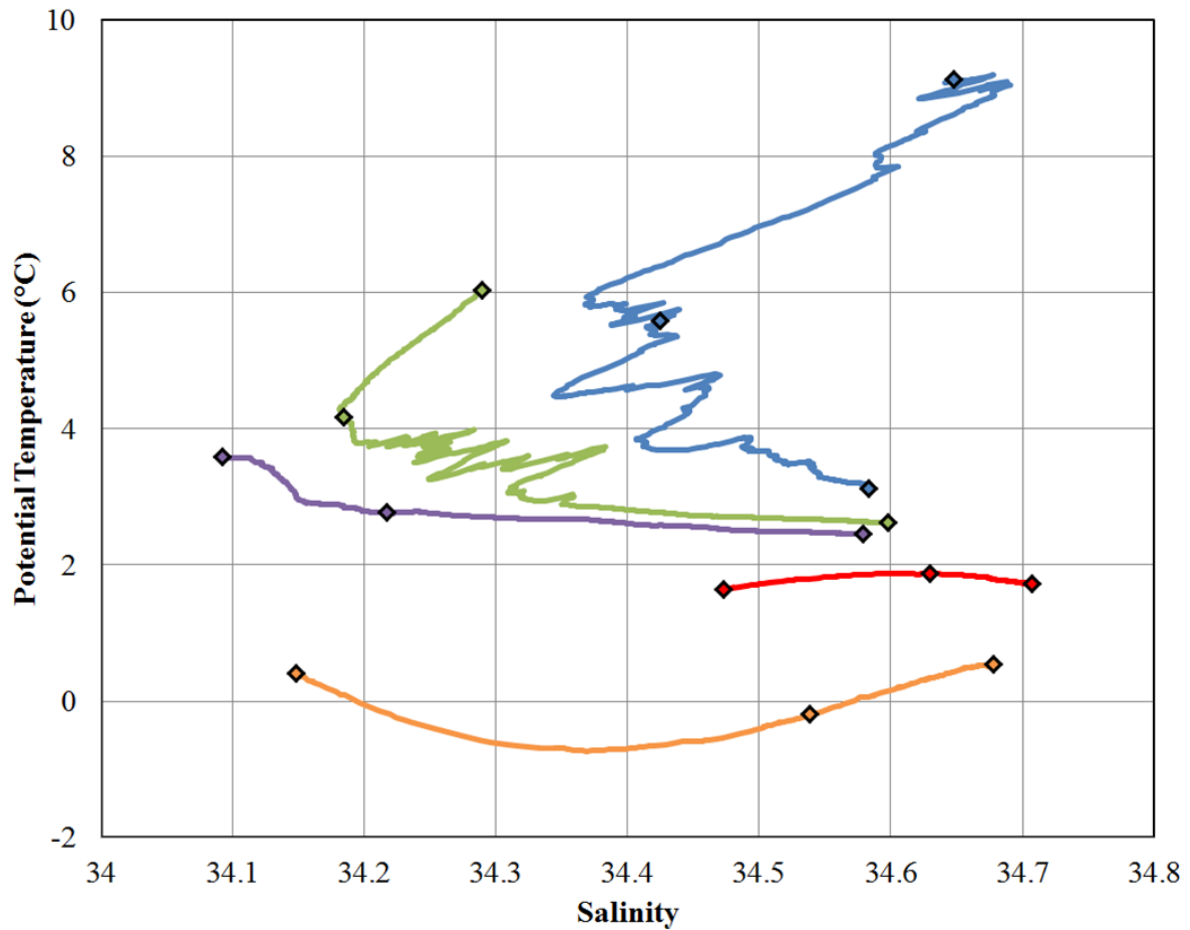


Figure 4. Dissolved iron isotopic compositions profiles ( $\delta^{56}DFe$  relative to IRMM-14 in ‰) versus depth plotted above sections of salinity (A), neutral density (B, in  $\text{kg.m}^{-3}$ ), dissolved oxygen (C,  $O_2$  in  $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ ) and apparent oxygen utilization (D, AOU in  $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ ) for seawater samples taken during the Bonus/GoodHope cruise (Stations S1 to S5). White circles are  $\delta^{56}DFe$  data corresponding to the scale shown above each depth profile. Dashed white lines represent the  $\delta^{56}Fe$  composition of the crust ( $0.07\text{‰}$ )<sup>45</sup> (top scale) and the positions of the stations (bottom scale). Salinity, neutral density, dissolved oxygen, and AOU have to be read on the dashed white lines and not at the positions of the white

circles. Fronts and domains are also represented (see Fig. 2 and 3 for acronyms). Figures are made using Ocean Data View<sup>51</sup>.



**Figure 5. Potential temperature - Salinity diagram restricted at each station to the depth range found between the samples overlying and underlying the sample where intermediate  $\delta^{56}\text{DFe}$  minima are measured. S1 is colored in blue, S2 in green, S3 in purple, S4 in red, and S5 in orange. Diamonds represent the samples where the  $\delta^{56}\text{DFe}$  minimum is measured at each station but also the location of the overlying and underlying samples.**



**Table 1. Isotopic compositions ( $\delta^{56}\text{DFe}$  relative to IRMM-14 in ‰) and concentrations ([DFe] in  $\text{nmol.kg}^{-1}$ ) of dissolved Fe in the South Atlantic and Southern Ocean.  $\theta$  is the potential temperature,  $\gamma^n$  the neutral density (in  $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $\text{O}_2$  the dissolved oxygen (in  $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ ), and AOU the Apparent Oxygen Utilization (in  $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ ). See methods text for details about the  $\delta^{56}\text{DFe}$  data uncertainties. ND: non-determined. See Fig. 2 for acronyms. CW: Central Water; I-UCDW: Upper Circumpolar Deep Water of Indian Ocean origin; A-UCDW: Upper Circumpolar Deep Water of Atlantic Ocean origin; DP-UCDW: Upper Circumpolar Deep Water from Drake Passage; SE-NADW: North Atlantic Deep Water following the southeastern route along the African margin; SW-NADW: North Atlantic Deep Water following the southwestern route along the American margin; LCDW: Lower Circumpolar Deep Water; AABW; Antarctic Bottom Water; WDW: Warm Deep Water from the Weddell Sea; WSDW: Weddell Sea Deep Water.**

Cast	GoFlo bottle	Depth (m)	$\theta$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Salinity	$\gamma^n$ ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	[O <sub>2</sub> ] ( $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ )	AOU ( $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ )	Water mass	[DFe] ( $\text{nmol.kg}^{-1}$ )	$\delta^{56}\text{DFe}$ (‰)	2SD (‰)
<i>Super 1, 13.121°E/36.523°S, station 18, Cast Go-Flo 8-10, 22/02/2008, bottom depth = 4920 m</i>											
8	10	31	20.16	35.60	25.19	232.55	-18.70		0.18	0.04	0.09
	8	51	17.74	35.42	25.68	230.09	-3.10		0.31	0.18	0.07
	7	102	14.19	35.20	26.35	218.65	21.60	CW	0.25	0.10	0.07
	6	203	12.05	35.02	26.66	222.94	32.60	CW	0.29	0.09	0.07
	5	407	9.10	34.65	26.93	228.89	62.20	CW	0.36	0.21	0.07
	4	763	5.65	34.43	27.29	197.37	96.00	I-AAIW	0.59	-0.17	0.07
	3	1271	3.14	34.58	27.74	164.92	160.80	I-UCDW	0.60	-0.12	0.07
	2	2797	2.06	34.84	28.11	225.80	108.50	SE-NADW	0.72	0.27	0.07
	1	4068	0.84	34.74	28.24	217.27	128.70	AABW	0.58	0.21	0.07
<i>Super 2, 8.928°E/42.469°S, station 34, Cast Go-Flo 10-11-12-15, 28/02/2008, bottom depth = 4060 m</i>											
12	6-7	43.5	13.08	34.63	26.12	271.55	-7.40		0.09	0.47	0.07
15	5-6	62.5	13.17	34.70	26.16	264.62	5.70		0.13	0.40	0.07
12	4	92	11.61	34.79	26.56	257.38	18.50		0.12	0.02	0.07
	2	127	9.35	34.49	26.74	263.97	19.80		0.11	-0.04	0.07
	1	199	8.49	34.46	26.87	259.86	30.10		0.17	-0.19	0.07
11	8	399	5.96	34.28	27.13	248.49	56.30	A-AAIW	0.36	-0.20	0.07
	5	619	4.17	34.18	27.28	254.13	67.20	A-AAIW	0.45	-0.27	0.07
	1	1468	2.62	34.60	27.82	180.80	148.40	A-UCDW	0.60	-0.12	0.07
10	6	2930	1.92	34.83	28.12	226.08	111.00	SW-NADW	0.90	0.17	0.07
	1	4018	0.77	34.74	28.25	218.76	127.50	AABW	0.65	0.28	0.07
<i>Super 3, 4.376°E/47.554°S, station 48, Cast Go-Flo 20-24, 06/03/2008, bottom depth = 4480 m</i>											
24	9-10	28	6.45	33.73	26.55	301.49	-1.80		0.09	-0.01	0.07
	7-8	53.5	6.44	33.73	26.55	301.30	-1.10		0.06	ND	
	5	101	4.72	33.81	26.87	304.13	9.20		0.10	0.26	0.07
	4	152	3.81	33.91	27.08	304.16	13.90		0.10	-0.13	0.07
	3	253	3.60	34.09	27.27	272.16	49.60	A-AAIW	0.22	-0.23	0.07
	2	504	2.78	34.21	27.47	235.23	100.00	A-AAIW	0.30	-0.37	0.07
	1	1088	2.45	34.58	27.82	175.42	154.70	A-UCDW	0.55	-0.22	0.07
20	8	2034	1.98	34.77	28.06	203.10	131.20	LCDW	0.67	-0.03	0.07
	7	2040	1.98	34.77	28.06	203.10	131.20	LCDW	0.68	-0.02	0.07
	1	4068	0.44	34.70	28.28	212.92	136.50	AABW	0.52	0.04	0.07
<i>Super 4, 0.007°E/51.86°S, station 62, Cast Go-Flo 31-32, 11/03/2008, bottom depth = 2528 m</i>											
32	9-10	56.5	2.54	33.71	27.02	329.71	-0.30		0.05	-0.07	0.07
	7-8	130	1.38	33.83	27.25	323.05	14.40		0.05	-0.17	0.07
	6	173	0.86	34.07	27.52	279.00	58.80		0.15	-0.52	0.07
	5	275	1.67	34.48	27.81	188.09	148.10	DP-UCDW	0.25	-0.61	0.07
	4	428	1.87	34.63	27.92	175.32	158.40	DP-UCDW	0.28	-0.66	0.07

	3	433	1.87	34.63	27.92	175.32	158.40	DP-UCDW	0.27	-0.71	0.07
	2	764	1.73	34.71	28.02	186.76	147.50	LCDW	0.35	-0.49	0.08
	1	1150	1.34	34.73	28.10	199.14	139.40	LCDW	0.42	-0.29	0.07
31	5	1671	0.79	34.71	28.18	206.59	137.30	LCDW	0.45	-0.19	0.07
	1	2488	0.31	34.69	28.26	212.30	136.50	AABW	0.63	-0.22	0.07
<i>Super 5, 0.038°W/57.552°S, station 78, Cast Go-Flo 34-37, 15/03/2008, bottom depth = 3950 m</i>											
37	1-2	31	0.44	34.09	27.57	343.44	4.90		0.05	-0.08	0.07
	3-4	82	0.41	34.15	27.62	338.92	9.50		0.09	0.04	0.07
	5	143	-0.69	34.40	27.91	285.31	72.90		ND	ND	
	6	205	-0.11	34.55	28.03	242.68	109.70		0.29	-0.74	0.07
	7	409	0.54	34.68	28.16	205.50	140.70	WDW	0.37	-0.57	0.07
	8	717	0.42	34.69	28.21	200.78	146.60	WDW	0.50	-0.27	0.07
	9	1228	0.13	34.68	28.26	215.76	134.60	WDW	0.45	-0.35	0.07
	10	2150	-0.25	34.66	28.34	231.14	123.30	WSDW	0.70	-0.09	0.07
34	5	3051	-0.48	34.66	28.40	241.80	115.50	WSDW	0.54	-0.22	0.07
	1	3916	-0.64	34.65	28.45	248.59	110.80	WSDW	0.54	-0.19	0.07

### Acknowledgments

We are grateful to Marie Boye and Sabrina Speich, co-chief scientists of the Bonus/GoodHope cruise. We thank the Go-Flo Sampling team: J. Bown, M. Boye, E. Bucciarelli, F. Chever, G. Sarthou and B. Wake. The ICPMS group of the GET, Jérôme Chmeleff, Frédéric Candaudap and Aurélie Lanzanova are thanked for their support in front of the Neptune and the Element XR. We also want to thank the captain and crew of the French R/V Marion Dufresne. The Region Midi Pyrénées and the PRES funded the PhD fellowship of C.Abadie. The Université Paul Sabatier, the CNRS and the INSU are also acknowledged for funding this work.

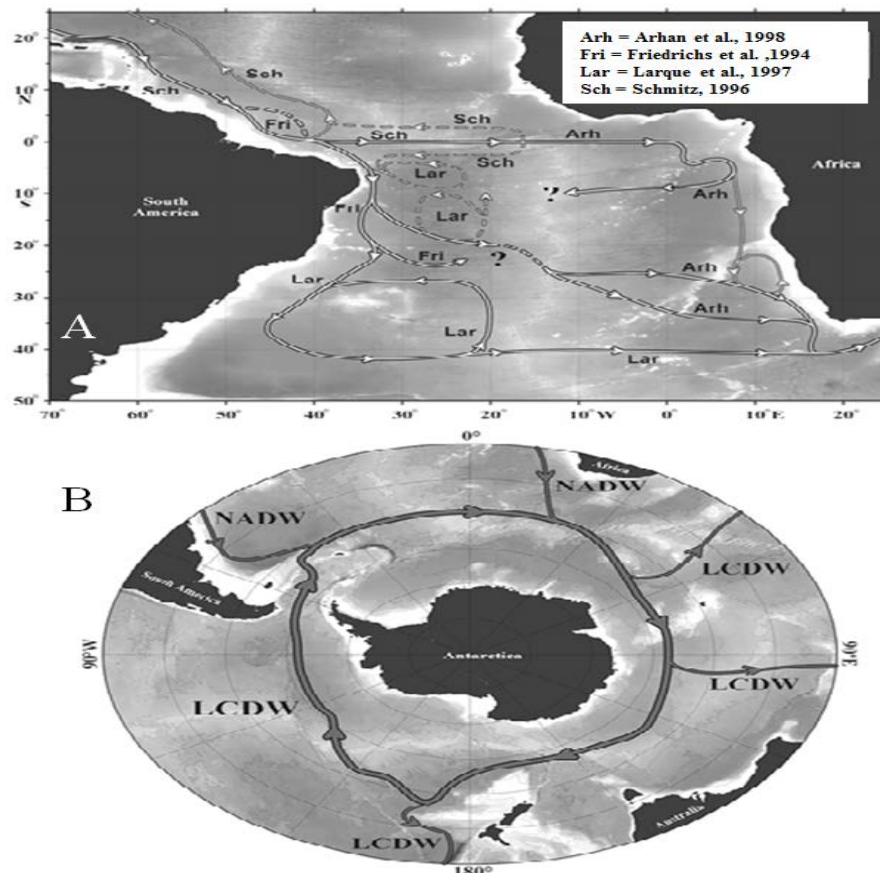
### Author contributions

The study was conceived by F.L. Sampling was performed by F.L and A.R. Sample analysis were performed by C.A., A.R. and F.L. Data interpretation was done by C.A., F.L., A.R. and FP. The manuscript was first drafted by C.A. with corrections and edits by F.L. and F.P. C.P. participated to most technical aspects of this study.

**\*\*\* FIN DE L'ARTICLE SOUMIS \*\*\***

#### 4.2.3. Evolution du $\delta^{56}\text{Fe}$ dans les eaux profondes

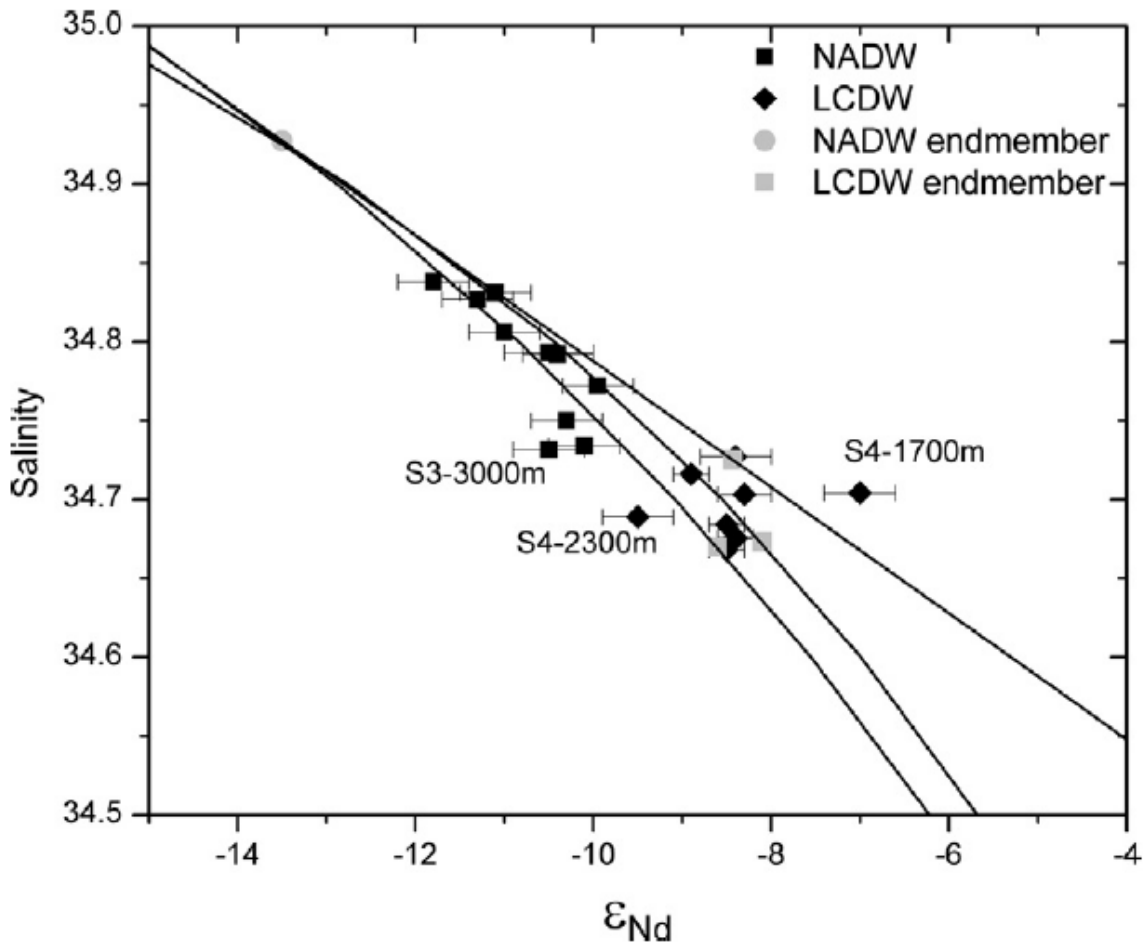
Nous allons désormais nous intéresser au comportement du fer dans les masses d'eau profondes de notre section que sont l'eau nord Atlantique profonde (NADW) et l'eau circumpolaire profonde inférieure (LCDW). La circulation de la NADW dans le bassin Atlantique en amont de notre région d'étude est représentée sur la **figure 39 A**. La LCDW est une masse d'eau formée autour de l'Antarctique par mélange de la NADW avec les eaux sus- et sous-jacentes (l'UCDW et l'AABW) (**Figure 39 B**, par ex : Morozov et al., 2010). Nous savons que la NADW suit deux trajectoires distinctes pour arriver à nos stations (**voir section 1.1** de ce chapitre). Au niveau de la station S1, la NADW a longé la côte Est-Africaine, suivant ainsi ce que l'on appelle le route sud-est (South-Eastern route NADW), puis se dirige ensuite vers l'océan Indien, tandis qu'au niveau de la station S2, elle a longé les côtes sud-américaines, suivant ainsi la route sud-ouest (South-Western route NADW), avant d'être entraînée vers l'Est. C'est cette dernière (la NADW venant de l'ouest, échantillonnée en S2) qui est ensuite modifiée autour de l'Antarctique pour devenir de la LCDW.



**Figure 39.** Circulation de la NADW dans l'océan Atlantique (A), et autour de l'Antarctique (B) selon les différents auteurs indiqués dans la légende (A). Les flèches indiquent la direction des courants. D'après Morozov et al. (2010).

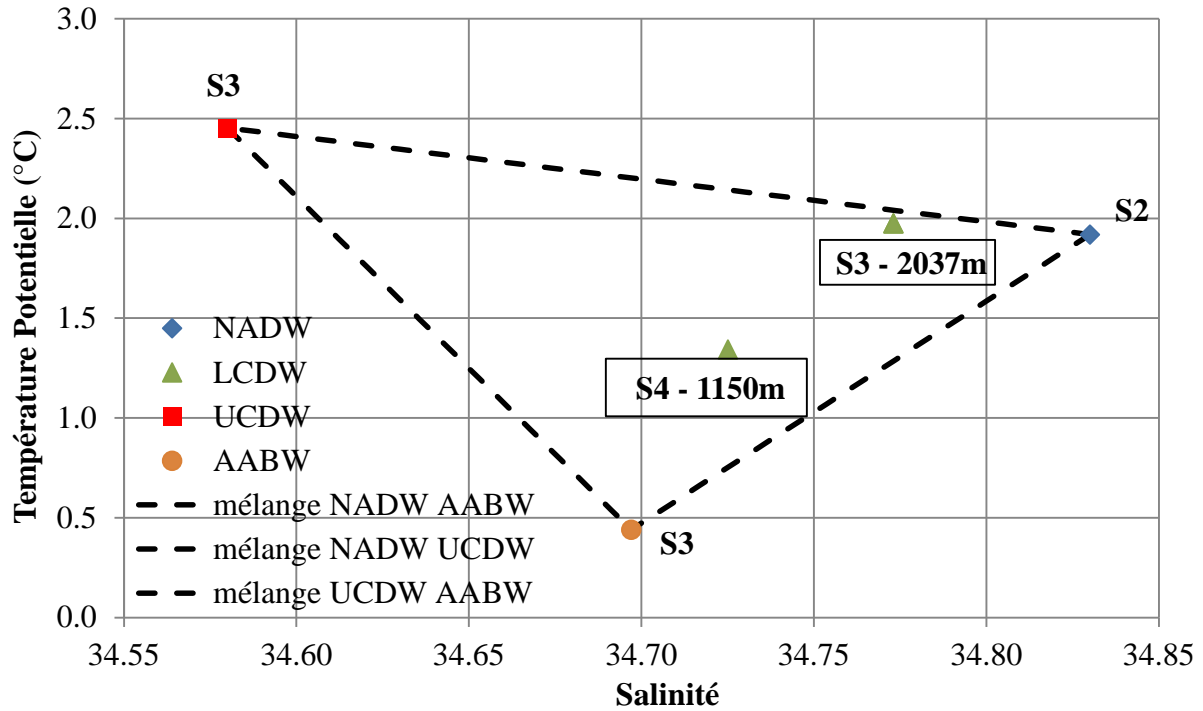
Dans une publication récente (Garcia-Solsona et al., 2014), la composition isotopique du néodyme ( $\epsilon_{\text{Nd}}$ ), utilisée comme traceur des masses d'eau, permet d'identifier clairement un mélange entre la NADW et la LCDW (**Figure 40**).





**Figure 40.** Composition isotopique du néodyme ( $\epsilon_{Nd}$ ) vs Salinité. Mélange observé sur le néodyme entre la NADW et la LCDW. « NADW endmember » représente les données de Piepgras et Wasserburg (1987) et « LCDW endmember » les données de Carter et al. (2012).

Cependant, lorsque l'on s'intéresse aux propriétés de température et de salinité sur nos échantillons, le mélange est plus complexe et semble faire intervenir plusieurs pôles (**Figure 41**). Nous pouvons voir sur la **figure 41** que les échantillons prélevés dans la LCDW en S3 et en S4 résultent d'un mélange entre la NADW de S2 à 2930m, l'UCDW et l'AABW de S3 respectivement à 1088 et 4068m. Ce mélange à 3 pôles semble logique du point de vue dynamique également. La NADW de S2 s'est vraisemblablement mélangée avec les eaux sus- et sous-jacentes de S3 devenant ainsi de la LCDW en faisant le tour de l'Antarctique et que l'on retrouve en S4. Les données de température et salinité nous permettent de calculer les proportions de mélange pour chaque point du mélange considéré. Nous ne considérerons que les échantillons situés dans le cœur de la LCDW pour ce mélange, à savoir les échantillons situés à 2037m en S3 (qui est la moyenne des répliquats GoFlo des échantillons à 2034 et 2040m en S3), et à 1150m en S4.



**Figure 41.** Diagramme température potentielle (°C) vs salinité représentant le mélange entre les pôles NADW en S2, AABW en S3 et UCDW en S3. Les droites en pointillés représentent les droites de mélanges entre 2 pôles.

Pour chaque point nous obtenons ainsi la salinité ( $S_m$ ) et la température ( $\theta_m$ ) du mélange à 3 pôles grâce aux **équations 36 et 37** de mélange suivantes :

$$S_m = x S_a + y S_b + (1 - x - y) S_c \quad \text{Équation 36.}$$

$$\theta_m = x \theta_a + y \theta_b + (1 - x - y) \theta_c \quad \text{Équation 37.}$$

« m » représentant l'échantillon issu du mélange ; « a », « b » et « c » les 3 pôles du mélange. x et y étant les proportions respectives du pôle a et du pôle b du mélange.

Les proportions x et y du mélange sont ensuite déterminées selon les **équations 38 et 39** suivantes :

$$x = \frac{\theta_m - y(\theta_b - \theta_c) - \theta_c}{\theta_a - \theta_c} \quad \text{Équation 38.}$$

$$y = \left[ \left( \frac{\theta_m - \theta_c}{\theta_a - \theta_c} \right) - \left( \frac{S_m - S_c}{S_a - S_c} \right) \right] / \left[ \left( \frac{\theta_b - \theta_c}{\theta_a - \theta_c} \right) - \left( \frac{S_b - S_c}{S_a - S_c} \right) \right] \quad \text{Équation 39.}$$

Nous obtenons alors les proportions de mélange à 3 pôles pour les échantillons de S3 et de S4 situés dans la LCDW (**tableau 17**). Grâce à ces proportions, nous avons pu recalculer les concentrations en nutritifs et oxygène que nous devrions obtenir avec ce mélange à 3 pôles (**tableau 17**), en supposant un mélange conservatif pour ces paramètres, ce qui, nous le savons, n'est pas tout à fait exact. Nous obtenons alors des valeurs calculées de concentrations en nutritifs et en oxygène très proches de celles mesurées (écart maximum 16%), confirmant donc que les proportions de mélange, déduites de  $\theta$  et S, sont réalistes (**tableau 17**).

**Tableau 17.** Paramètres des calculs des proportions de mélange entre les pôles a (NADW en S2), b (UCDW en S3) et c (AABW en S3). “m” représente les valeurs mesurées et “c” les valeurs calculées pour les concentrations en silicates ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ), nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), oxygène dissous ( $\text{O}_2$ ), fer dissous (DFe), et pour les compositions isotopiques de fer dissous ( $\delta^{56}\text{DFe}$ ). Les écarts entre les valeurs calculées et mesurées sont également reportés.

	Pôle a	Pôle b	Pôle c	Mélange	
Station	S2	S3	S3	S3	S4
Profondeur (m)	2930	1088	4068	2037	1150
Masse d'eau	SW-NADW	A-UCDW	AABW	LCDW	LCDW
$\theta$ (°C)	1.92	2.45	0.44	1.98	1.34
Salinité	34.83	34.58	34.7	34.77	34.73
% NADW S2	-	-	-	75%	37%
% UCDW S3	-	-	-	21%	18%
% AABW S3	-	-	-	4%	45%
$\text{Si}(\text{OH})_4$ ( $\mu\text{M}$ ) m	68.65	72.32	116.45	82.98	104.31
$\text{Si}(\text{OH})_4$ ( $\mu\text{M}$ ) c	-	-	-	71.17	91
Écart $\text{Si}(\text{OH})_4$	-	-	-	-14%	-13%
$\text{NO}_3^-$ ( $\mu\text{M}$ ) m	27.14	34.25	33.36	30.49	37.09
$\text{NO}_3^-$ ( $\mu\text{M}$ ) c	-	-	-	28.85	31.23
Écart $\text{NO}_3^-$	-	-	-	-5%	-16%
$\text{PO}_4^{3-}$ ( $\mu\text{M}$ ) m	1.78	2.36	2.25	2.03	2.24
$\text{PO}_4^{3-}$ ( $\mu\text{M}$ ) c	-	-	-	1.92	2.1
Écart $\text{PO}_4^{3-}$	-	-	-	-5%	-6%
$\text{O}_2$ ( $\mu\text{mol/kg}$ ) m	226.08	175.42	212.92	203.1	199.14
$\text{O}_2$ ( $\mu\text{mol/kg}$ ) c	-	-	-	215.03	211.06
Écart $\text{O}_2$	-	-	-	6%	6%
DFe (nmol/L) m	0.9	0.55	0.52	0.68	0.42
DFe (nmol/L) c	-	-	-	0.81	0.67
Écart DFe	-	-	-	<b>20%</b>	<b>58%</b>
$\delta^{56}\text{DFe}(\text{‰})$ m	0.17	-0.22	0.04	-0.03	-0.29
$\delta^{56}\text{DFe}(\text{‰})$ c	-	-	-	0.11	0.07
Écart $\delta^{56}\text{DFe}(\text{‰})$	-	-	-	<b>0.14</b>	<b>0.36</b>

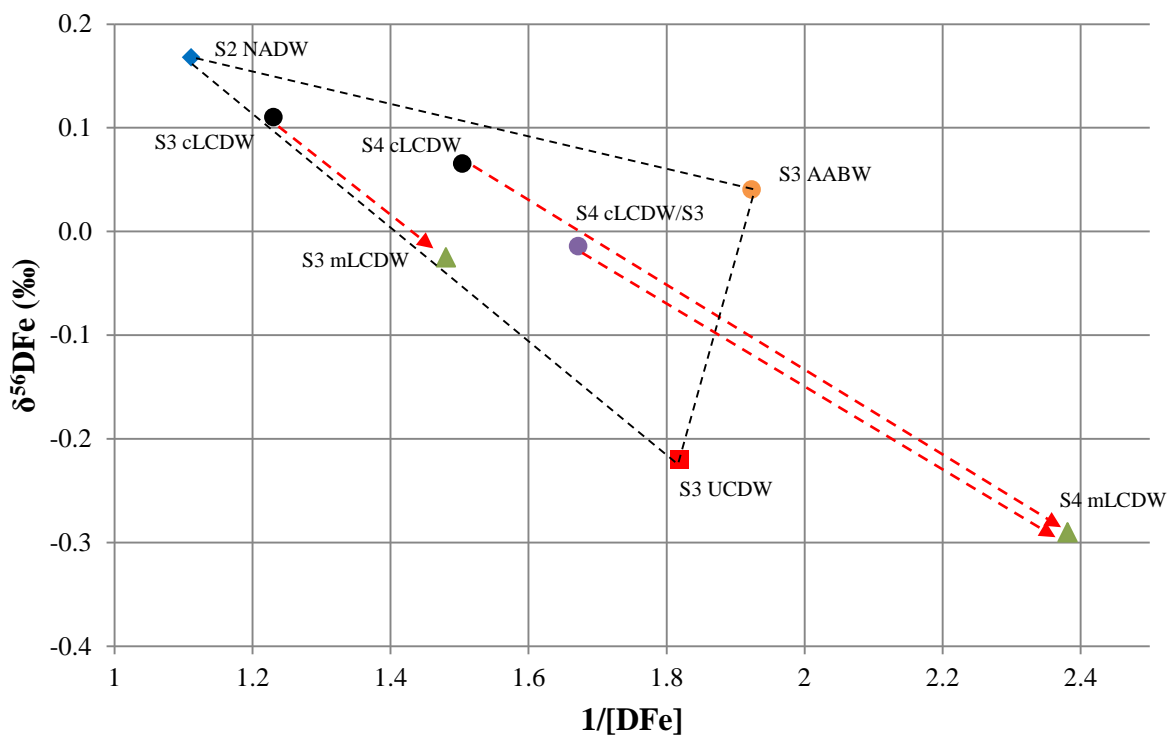
Cependant lorsque nous appliquons ce mélange aux concentrations et compositions isotopiques de DFe, nous obtenons des écarts significatifs entre les valeurs mesurées et celles calculées (**tableau 17**). Nous remarquons notamment que les concentrations en DFe calculées sont supérieures à celles mesurées. Cela semble donc indiquer que, parallèlement au mélange des contenus en fer des différentes masses d'eau, du DFe a été retiré de la colonne d'eau. Dans

le même temps, les compositions isotopiques de DFe mesurées sont plus légères que celles qui ont été calculées grâce aux proportions du mélange.

Nous avons également illustré ces différences en représentant les valeurs mesurées et les valeurs calculées dans un graphique en  $\delta^{56}\text{DFe}$  vs  $1/[\text{DFe}]$  (**Figure 42**). En définissant la concentration en DFe du mélange dans l'équation 40, nous retrouvons alors la composition isotopique du mélange selon l'équation 41. Dans ce type de représentation (en  $\delta^{56}\text{DFe}$  vs  $1/[\text{DFe}]$ ), le mélange entre 2 pôles est alors représenté par une droite (équation 41) :

$$[\text{DFe}]_m = \frac{(S_m - S_2)}{(S_1 - S_2)} [\text{DFe}]_1 + \frac{(S_1 - S_m)}{(S_1 - S_2)} [\text{DFe}]_2 \quad \text{Équation 40.}$$

$$[\text{DFe}]_m \delta^{56}\text{DFe}_m = \frac{(S_m - S_2)}{(S_1 - S_2)} [\text{DFe}]_1 \delta^{56}\text{DFe}_1 + \frac{(S_1 - S_m)}{(S_1 - S_2)} [\text{DFe}]_2 \delta^{56}\text{DFe}_2 \quad \text{Équation 41.}$$



**Figure 42.** Diagramme  $\delta^{56}\text{DFe}$  vs  $1/[\text{DFe}]$  représentant le mélange à 3 pôles sur le fer dissous entre le pôle a (S2 NADW), b (S3 UCDW) et c (S3 AABW). Les ronds noirs « S3 cLCDW » et « S4 cLCDW » représentent les valeurs calculées de  $\delta^{56}\text{DFe}$  et  $1/[\text{DFe}]$  dans le cas d'un mélange pur entre les pôles a, b et c. Les triangles verts « S3 mLCDW » et « S4 mLCDW » représentent les valeurs mesurées de  $\delta^{56}\text{DFe}$  et  $1/[\text{DFe}]$ . « S4 cLCDW/S3 » représente les valeurs calculées pour un mélange à partir du nouveau pôle « S3 mLCDW » et les pôles b et c (voir texte pour détails). Les flèches en pointillées rouges représentent l'évolution des compositions isotopiques et des concentrations en fer dissous qui ne sont pas expliquées par le mélange.

Lorsque l'on reporte les données mesurées dans la LCDW en S3 (S3mLCDW, **figure 42**) et en S4 (S4mLCDW, **figure 42**), nous voyons clairement qu'un processus a retiré du DFe issu du mélange ( $1/[\text{DFe}]$  mesuré  $>$   $1/[\text{DFe}]$  calculé) et modifié sa composition isotopique ( $\delta^{56}\text{DFe}$  mesuré  $<$   $\delta^{56}\text{DFe}$  calculé) (**Figure 42**). Ceci suggère donc qu'un fractionnement isotopique a pu se produire indépendamment du mélange. Le processus qui a retiré du DFe de la colonne d'eau pourrait donc être responsable de ce fractionnement isotopique.

Afin de caractériser ce fractionnement isotopique, nous allons supposer que les valeurs calculées des concentrations et des compositions isotopiques de DFe issus uniquement du mélange représentent l'état initial de la masse d'eau, tandis que les valeurs mesurées représentent l'état final (c'est-à-dire après le retrait d'une fraction du DFe initial).

Nous nous plaçons donc dans un système de type distillation de Rayleigh où nous suivons l'évolution du substrat DFe en utilisant **l'équation 18 (chapitre 1, section 3.1)** :

$$(\delta^{56}\text{Fe}_A)_f \approx (\delta^{56}\text{Fe}_A)_{f=1} + \ln(f)\Delta^{56}\text{Fe}_{B-A}$$

Où « A » représente le fer dissous dans l'eau de mer (SW DFe) et « B » le fer dissous retiré de l'eau de mer (DFe retiré), « f=1 » l'état initial en S2 dans la NADW à 2930m, et « f » les états avancés de la réaction au niveau des échantillons de la LCDW des stations S3 et S4.

L'échantillon situé en S3 à 2037m dans la LCDW aurait eu une concentration en DFe de 0,81 nmol/L et un  $\delta^{56}\text{DFe}$  de  $+0,11 \pm 0,07\text{‰}$  (2SD) issus du mélange, mais sa concentration a diminué à 0,68 nmol/L, ce qui représente environ 84% du DFe initialement présent, et sa composition isotopique mesurée est de  $-0,03 \pm 0,07\text{‰}$  (2SD). En appliquant **l'équation 18**, nous obtenons un facteur de fractionnement isotopique lié à cette perte de DFe estimé à :

$$\underline{\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe retiré-SW DFe}} \approx +0,75 \pm 0,62\text{‰} (2SD)}.$$

L'échantillon situé en S4 à 1150m dans la LCDW aurait eu une concentration en DFe de 0,67 nmol/L et un  $\delta^{56}\text{DFe}$  de  $+0,07 \pm 0,05\text{‰}$  (2SD) issus du mélange, mais sa concentration a diminué à 0,42 nmol/L, ce qui représente environ 63% du DFe initialement présent, et sa composition isotopique mesurée est de  $-0,29 \pm 0,07\text{‰}$  (2SD). En appliquant **l'équation 18**, nous obtenons un facteur de fractionnement isotopique lié à cette perte de DFe estimé à :

$$\underline{\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe retiré-SW DFe}} \approx +0,78 \pm 0,22\text{‰} (2SD)}.$$

Alternativement, plutôt que de regarder l'évolution du mélange de la station S2 à la station S4 pour cet échantillon, nous pouvons également regarder cette évolution entre la station S3 et la station S4 (comme montré dans la **figure 42**). En appliquant les **équations 36 à 41**, nous obtiendrions ainsi une concentration en DFe en S4 de 0,60 nmol/L ainsi qu'une composition isotopique de  $-0,01 \pm 0,06\text{‰}$  (2SD) issues uniquement du mélange. Cependant la concentration en DFe mesurée (0,42 nmol/L) montre qu'il reste environ 70% du DFe initialement présent. Le fractionnement isotopique lié à cette perte de DFe est alors estimé en appliquant **l'équation 18** à :  $\underline{\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe retiré-SW DFe}} \approx +0,78 \pm 0,30\text{‰} (2SD)}$ .

Nous obtenons ainsi un facteur de fractionnement isotopique pour l'échantillon situé à 1150m en S4 qui est identique à celui précédemment calculé. Ce facteur de fractionnement semble donc constant entre les stations S3 et S4 avec une valeur moyenne de  $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe retiré-SW DFe}} \approx +0,77 \pm 0,28\text{‰} (2SD)$ . Par conséquent nous pouvons supposer que ce processus lié à une perte de DFe en profondeur fractionne les isotopes du fer de la même façon dans toute notre zone d'étude. Ce facteur de fractionnement isotopique témoigne donc d'un enrichissement en isotopes légers dans la fraction de fer dissous restant dans l'eau de mer lors de ce processus de soustraction (et donc en isotopes lourds dans les particules).

Ce type de fractionnement isotopique est compatible avec 2 processus abiotiques étudiés lors d'expériences *in vitro*. Il peut en effet être comparé à un processus d'adsorption du Fe(II) sur des surfaces minérales, comme par exemple des oxydes de fer (goethite, hématite), avec un facteur de fractionnement isotopique entre +0.3 et +0.9‰ (Crosby et al., 2007; Mikutta et al., 2009; Teutsch et al., 2005). Les autres processus fractionnant les isotopes du fer sont principalement les réactions redox sous l'effet ou non de la biologie avec des facteurs de fractionnement beaucoup plus larges, de l'ordre de -3 à -1‰ (ex : Johnson et al., 2005; Welch et al., 2003), que dans notre étude. Cependant, lorsque le Fe(II) est oxydé en Fe(III), des oxydes de fer peuvent précipiter et le processus global entraînerait un fractionnement isotopique de +0.7 à +1.1‰ (Bullen et al., 2001). Il ne nous est donc pas possible de définir clairement le processus mis en jeu dans notre étude. Nos observations *in situ* sont néanmoins en accord avec les fractionnements isotopiques observés lors des processus de transferts de la phase dissoute vers la phase particulaire résumés ci-dessus.

#### 4.2.4. Evolution du $\delta^{56}\text{Fe}$ dans les eaux intermédiaires

De la même manière que pour les eaux profondes, nous avons la possibilité de suivre l'évolution des compositions isotopiques du fer dans les eaux intermédiaires : l'eau antarctique intermédiaire (AAIW) et l'eau profonde circumpolaire supérieure (UCDW). L'AAIW subducte vers le Nord à partir du front polaire (PF, situé entre S3 et S4) au fur et à mesure de son parcours autour de l'Antarctique. Cette masse d'eau se retrouve au niveau des stations S3, S2 et S1 avec des origines différentes (cf. **Tableau 15** et **section 1.1** de ce chapitre). L'UCDW est retrouvée en S4, S3, S2 et S1, où elle possède également différentes origines (cf. **Tableau 15** et **section 1.1** de ce chapitre). C'est dans ces masses d'eau que se trouve le minimum de  $\delta^{56}\text{DFe}$  que nous avons observé sur les profils de chaque station (cf. **Figure 32**). Dans la **section 4.2.2** de ce chapitre nous avons émis l'hypothèse que ce minimum en  $\delta^{56}\text{DFe}$  était relié à la reminéralisation de la matière organique. Afin de corroborer cette hypothèse, nous avons tout d'abord recalculé les concentrations et compositions isotopique du Fe pour ces échantillons, dans le cas où elles résulteraient d'un mélange pur de masses d'eau, en déterminant les proportions de mélange de la même façon que dans la section précédente (**4.2.3**). Tous les mélanges de masses d'eau considérés dans cette section impliquent 3 pôles de mélange : les masses d'eau sus- et sous-jacentes de l'échantillon considéré, et la masse d'eau adjacente située sur l'isopycne la plus proche de celle de l'échantillon et la plus susceptible d'être impliquée dans le mélange compte tenu de la circulation océanique. Les choix des pôles de mélange (Pôles a, b et c) et leurs propriétés physico-chimiques sont représentés sur le **tableau 18**, tandis que les proportions de mélange, les concentrations en phosphates, nitrates, silicates, fer dissous, fer particulaire et les compositions isotopiques en DFe et PFe calculées sont représentés dans le **tableau 19**. Dans un premier temps, la chute des particules ne sera pas prise en compte dans le mélange.

**Tableau 18.** Choix des pôles de mélange pour chaque échantillon considéré dans l'AAIW et l'UCDW et paramètres physico-chimiques associés.

	Masse d'eau	AAIW			UCDW	
<b>Mélange final</b>	<b>Échantillon</b>	<b>S1 à 763m</b>	<b>S2 à 619m</b>	<b>S3 à 504m</b>	<b>S1 à 1271m</b>	<b>S4 à 431m</b>
	$\theta$ (°C)	5.65	4.17	2.78	3.14	1.87
	Salinité	34.43	34.18	34.21	34.58	34.63
	$\sigma_\theta$ (kg.m <sup>-3</sup> )	27.16	27.13	27.28	27.55	27.69
	O <sub>2</sub> (µmol/kg)	197.37	254.13	235.23	164.92	175.32
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (µM)	1.94	1.94	2.16	2.32	2.45
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µM)	28.76	29.04	32.31	34.97	39.55
	Si(OH) <sub>4</sub> (µM)	29.42	19.37	34.26	62.73	87.06
	DFe (nmol/L)	0.59	0.45	0.30	0.60	0.28
	$\delta^{56}\text{DFe}$ (‰)	-0.17	-0.27	-0.37	-0.12	-0.69
	PFe (nmol/L)	1.91	0.51	0.49	1.78	0.27
	$\delta^{56}\text{PFe}$ (‰)	0.02	0.15	0.22	0.04	-0.01
<b>Pôle a</b>	<b>Échantillon</b>	<b>S1 à 407m</b>	<b>S3 à 253 m</b>	<b>S4 à 173m</b>	<b>S1 à 763m</b>	<b>S4 à 275m</b>
	$\theta$ (°C)	9.10	3.60	0.86	5.65	1.67
	Salinité	34.65	34.09	34.07	34.43	34.48
	$\sigma_\theta$ (kg.m <sup>-3</sup> )	26.84	27.11	27.31	27.16	27.59
	O <sub>2</sub> (µmol/kg)	228.89	272.16	279.00	197.37	188.09
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (µM)	1.29	1.82	2.31	1.94	2.49
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µM)	18.92	27.54	33.18	28.76	39.21
	Si(OH) <sub>4</sub> (µM)	9.89	14.90	57.50	29.42	77.78
	DFe (nmol/L)	0.36	0.22	0.15	0.59	0.25
	$\delta^{56}\text{DFe}$ (‰)	0.21	-0.23	-0.52	-0.17	-0.61
	PFe (nmol/L)	1.32	0.27	0.24	1.91	0.28
	$\delta^{56}\text{PFe}$ (‰)	0.06	0.25	0.10	0.02	0.02
<b>Pôle b</b>	<b>Échantillon</b>	<b>S1 à 1271m</b>	<b>S2 à 399m</b>	<b>S3 à 253m</b>	<b>S1 à 2797m</b>	<b>S4 à 764m</b>
	$\theta$ (°C)	3.14	5.96	3.6	2.06	1.73
	Salinité	34.58	34.28	34.09	34.84	34.71
	$\sigma_\theta$ (kg.m <sup>-3</sup> )	27.55	27.00	27.11	27.84	27.77
	O <sub>2</sub> (µmol/kg)	164.92	248.49	272.16	225.80	186.76
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (µM)	2.32	1.67	1.82	1.75	2.26
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µM)	34.97	25.27	27.54	27.33	37.07
	Si(OH) <sub>4</sub> (µM)	62.73	10.94	14.90	59.24	95.51
	DFe (nmol/L)	0.60	0.36	0.22	0.72	0.35
	$\delta^{56}\text{DFe}$ (‰)	-0.12	-0.20	-0.23	0.27	-0.49
	PFe (nmol/L)	1.78	0.33	0.27	1.53	0.35
	$\delta^{56}\text{PFe}$ (‰)	0.04	0.19	0.25	0.09	-0.04
<b>Pôle c</b>	<b>Échantillon</b>	<b>S2 à 619m</b>	<b>S2 à 1468m</b>	<b>S3 à 1088m</b>	<b>S2 à 1468m</b>	<b>S3 à 1088m</b>
	$\theta$ (°C)	4.17	2.62	2.453	2.62	2.45
	Salinité	34.18	34.60	34.58	34.60	34.58
	$\sigma_\theta$ (kg.m <sup>-3</sup> )	27.13	27.61	27.61	27.61	27.61
	O <sub>2</sub> (µmol/kg)	254.13	180.80	175.42	180.80	175.42
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (µM)	1.94	2.32	2.36	2.32	2.36
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µM)	29.04	33.75	34.25	33.75	34.25
	Si(OH) <sub>4</sub> (µM)	19.37	63.29	72.32	63.29	72.32
	DFe (nmol/L)	0.45	0.60	0.55	0.60	0.55
	$\delta^{56}\text{DFe}$ (‰)	-0.27	-0.12	-0.22	-0.12	-0.22
	PFe (nmol/L)	0.51	0.90	0.55	0.90	0.55
	$\delta^{56}\text{PFe}$ (‰)	0.15	0.06	0.15	0.06	0.15

**Tableau 19.** Proportion des pôles a, b et c impliqués dans les mélanges considérés et paramètres physico-chimiques recalculés. Les écarts sont définis entre la valeur mesurée et la valeur calculée.

	Masse d'eau	AAIW			UCDW	
<b>Mélange final</b>	Échantillon	<b>S1 à 763m</b>	<b>S2 à 619m</b>	<b>S3 à 504m</b>	<b>S1 à 1271m</b>	<b>S4 à 431m</b>
	O <sub>2</sub> (µmol/kg)	225.85	258.34	249.03	186.26	184.62
	Écart O <sub>2</sub>	-14%	-2%	-6%	-13%	-5%
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (µM)	1.80	1.82	2.05	2.22	2.33
	Écart PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	8%	6%	5%	5%	5%
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µM)	26.84	27.42	30.33	32.50	36.94
	Écart NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7%	6%	6%	7%	7%
	Si(OH) <sub>4</sub> (µM)	25.60	17.70	37.66	56.94	86.54
	Écart Si(OH) <sub>4</sub>	13%	9%	-10%	9%	1%
	DFe (nmol/L)	0.45	0.29	0.29	0.60	0.37
	Écart DFe	<b>23%</b>	<b>36%</b>	<b>3%</b>	<b>-1%</b>	<b>-35%</b>
	δ <sup>56</sup> DFe (‰)	-0.09	-0.20	-0.25	-0.11	-0.42
	Écart δ <sup>56</sup> DFe (‰)	<b>-0.08</b>	<b>-0.07</b>	<b>-0.12</b>	<b>-0.01</b>	<b>-0.27</b>
	PFe (nmol/L)	1.07	0.34	0.33	1.11	0.38
	Écart PFe	<b>44%</b>	<b>34%</b>	<b>31%</b>	<b>37%</b>	<b>-42%</b>
	δ <sup>56</sup> PFe (‰)	0.07	0.19	0.18	0.05	0.03
Écart δ <sup>56</sup> PFe (‰)	<b>-0.05</b>	<b>-0.04</b>	<b>0.04</b>	<b>-0.01</b>	<b>-0.04</b>	
<b>Pôle a</b>	Échantillon	<b>S1 à 407m</b>	<b>S3 à 253 m</b>	<b>S4 à 173m</b>	<b>S1 à 763m</b>	<b>S4 à 275m</b>
	Contribution au mélange	35%	65%	19%	18%	22%
<b>Pôle b</b>	Échantillon	<b>S1 à 1271m</b>	<b>S2 à 399m</b>	<b>S3 à 253m</b>	<b>S1 à 2797m</b>	<b>S4 à 764m</b>
	Contribution au mélange	22%	27%	55%	5%	56%
<b>Pôle c</b>	Échantillon	<b>S2 à 619m</b>	<b>S2 à 1468m</b>	<b>S3 à 1088m</b>	<b>S2 à 1468m</b>	<b>S3 à 1088m</b>
	Contribution au mélange	44%	8%	25%	76%	22%

Nous remarquons alors que les mélanges considérés peuvent expliquer totalement les concentrations en oxygène, et nutritifs mesurées (écart inférieur à 15% à la valeur mesurée pour tous les paramètres), tandis qu'ils n'expliquent pas totalement les variations en concentration de DFe et de PFe dans la plupart des cas (**Tableau 19**). La chute des particules pouvant impacter significativement le PFe, nous nous intéresserons tout d'abord aux variations observées sur le DFe.

Nous n'observons pas d'écart significatif sur les concentrations de DFe entre les résultats des calculs de mélange et les valeurs mesurées pour échantillons situés à 504m en S3 (AAIW, variation de 3%) et à 1271m en S1 (UCDW, variation de 1%) (**Tableau 19**). Les compositions isotopiques de DFe estimées à partir du calcul ne montrent également pas d'écart significatif (variation de 0,12‰ et de 0,01‰ respectivement en S3 et S1) en considérant les incertitudes sur les mesures (2SD de ±0,07‰) pour ces 2 échantillons. Par conséquent les mélanges considérés semblent expliquer totalement les concentrations et les compositions isotopiques de DFe en S3 à 504m et en S1 à 1271m.



Dans l'AAIW, les concentrations de DFe mesurées pour les échantillons situés en S1 à 763m et en S2 à 619m sont systématiquement supérieures à celles calculées par le mélange (+23% en S1 et +36% en S3). Elles représentent ainsi un gain de 0,14 nmol/L de DFe en S1 et de 0,16 nmol/L en S2, que l'on notera  $[DFe]_{produit}$ . Nous pouvons alors suspecter une source interne de DFe indépendante du mélange des masses d'eau pour ces 2 échantillons. Il pourrait donc s'agir soit de la reminéralisation de la matière organique, soit de la dissolution (ou désorption) depuis les particules. Cependant, si le DFe vient du PFe, nous devrions observer une diminution des concentrations en PFe entre les valeurs mesurées et celles calculées par les mélanges pour ces 2 échantillons, or nous observons l'inverse : une augmentation des concentrations de PFe, indépendante du mélange (+0,84 nmol/L et +0,17 nmol/L de PFe respectivement en S1 et S2). Cette augmentation pourrait provenir soit de l'adsorption de DFe à la surface des particules, soit de la chute des particules venant des masses d'eau sus-jacentes. Etant donné que le DFe en excès ne pourrait provenir que du PFe, nous allons supposer que le PFe en excès provient uniquement de la chute des particules, et que l'adsorption de DFe est négligeable. Nous supposerons également que le DFe en excès est produit à la fois depuis les particules venant du mélange mais également depuis les particules qui chutent. Par conséquent l'augmentation des concentrations de DFe que nous observons correspond à une diminution équivalente des concentrations de PFe. Nous pouvons ainsi déterminer la concentration en PFe provenant des particules qui chutent selon l'équation 42 :

$$[PFe]_{chute} = [PFe]_{mesurée} - [PFe]_{calculée} + [DFe]_{produit} \quad \text{Équation 42.}$$

Où  $[PFe]_{chute}$  est la concentration en PFe provenant des particules qui chutent,  $[PFe]_{mesurée}$  celle mesurée dans l'échantillon,  $[PFe]_{calculée}$  celle calculée par le mélange, et  $[DFe]_{produit}$  la concentration en DFe en excès entre celle calculée par le mélange et celle mesurée dans l'échantillon. Nous obtenons ainsi une  $[PFe]_{chute}$  de 0,98 nmol/L en S1 à 763m et de 0,34 nmol/L en S2 à 619m. Ces  $[PFe]_{chute}$  nous permettent donc de recalculer la concentration en PFe avant la libération du DFe, notée  $[PFe]_i$ , en les rajoutant aux  $[PFe]_{calculée}$ . Nous obtenons alors un  $[PFe]_i$  de 2,05 nmol/L en S1 à 763m et de 0,67 nmol/L en S2 à 619m.

Le processus qui libère du DFe depuis le PFe dans ces échantillons est susceptible de fractionner les isotopes du fer, et par conséquent nous allons essayer de déterminer le facteur de fractionnement isotopique associé à ce processus. Nous nous plaçons donc dans un système de type distillation de Rayleigh où nous suivons l'évolution du produit DFe. Nous avons la possibilité d'estimer ce facteur de fractionnement isotopique en considérant que le DFe s'est soit accumulé au cours de la réaction (équation 21 ; chapitre 1, section 3.1), soit qu'il a été produit instantanément (équations 22 et 23 ; chapitre 1, section 3.1). Pour réaliser ces calculs, nous avons besoin d'estimer la composition isotopique en PFe initiale ( $\delta^{56}PFe_{initial}$ ) résultant du mélange et de la chute des particules. Nous supposerons que la composition isotopique du PFe provenant de la chute des particules ( $\delta^{56}PFe_{chute}$ ) est la même que dans la masse d'eau sus-jacente (à 407m en S1 et à 399m en S2), et que le  $\delta^{56}PFe_{initial}$  est défini selon l'équation 43 :

$$\delta^{56}PFe_{initial} = \frac{[PFe]_{chute}}{[PFe]_i} \delta^{56}PFe_{chute} + \frac{[PFe]_{calculée}}{[PFe]_i} \delta^{56}PFe_{calculée} \quad \text{Équation 43.}$$

Nous obtenons ainsi un  $\delta^{56}\text{PFe}_{\text{initial}}$  de  $+0,07\pm 0,08\%$  (2SD, test de Monte Carlo) en S1 à 763m et de  $+0,19\pm 0,06\%$  (2SD, test de Monte Carlo) en S2 à 619m. Ces résultats nous permettent donc d'estimer le facteur de fractionnement isotopique lié à la source interne de DFe pour ces 2 échantillons. L'échantillon en S1 est appauvri de 0,14 nmol/L de PFe, ce qui signifie qu'il reste 93% du PFe initial (facteur f en distillation de Rayleigh) et nous avons mesuré un  $\delta^{56}\text{DFe}$  de  $-0,17\pm 0,07\%$  (2SD), tandis que l'échantillon en S2 est appauvri de 0,16 nmol/L ce qui signifie qu'il reste 76% du PFe initial et nous avons mesuré un  $\delta^{56}\text{DFe}$  de  $-0,27\pm 0,07\%$  (2SD). Etant donné que la concentration et la composition isotopique du produit DFe sont modifiées au cours du mélange, qui est un processus long au niveau des échelles de temps, et qu'une partie du substrat PFe est sans cesse renouvelé par la chute des particules, nous considérerons que le DFe que nous avons mesuré est le résultat d'une accumulation, et qu'il représente ainsi le produit accumulé en distillation de Rayleigh. En appliquant l'équation **21 (chapitre 1, section 3.1)** aux 2 échantillons considérés, nous obtenons alors une estimation du facteur de fractionnement isotopique en S1 à 763m de  $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe-PFe}} = -0,24\pm 0,12\%$  (2SD, test de Monte Carlo), et en S2 à 619m de  $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe-PFe}} = -0,53\pm 0,12\%$  (2SD, test de Monte Carlo). Ces 2 estimations vont donc dans le sens d'un allègement isotopique de la fraction dissoute du Fe comparé à la fraction particulaire. La dissolution (ou désorption) des particules devrait générer un fractionnement isotopique du même type que ce que l'on observe dans le cadre de la libération non réductrice du fer depuis les sédiments, c'est-à-dire un alourdissement isotopique de la fraction dissoute. Par conséquent, le processus le plus susceptible de générer le type de fractionnement observé serait la reminéralisation de la matière organique. Nous remarquons que le fractionnement isotopique est moins large en S1 qu'en S2. L'échantillon en S1 étant proche de la marge sud-africaine, où nous avons observé de la libération non réductrice de DFe, il est possible que le fractionnement isotopique que nous avons estimé en S1 soit le résultat de ces 2 processus (reminéralisation et libération non réductrice) et non uniquement un signal provenant de la reminéralisation, tandis qu'en S2 nous pouvons supposer qu'il s'agit d'un fractionnement isotopique venant majoritairement de la reminéralisation de la matière organique.

Au niveau de la station S4 à 431m, nous avons mesuré une concentration en DFe (0,28 nmol/L) inférieure de 0,09 nmol/L à celle déterminée par le calcul du mélange (0,37 nmol/L). Dans ce cas, du DFe a été retiré de la colonne d'eau, nous pouvons donc identifier un puits de DFe pour cet échantillon. Dans le même temps, la concentration en PFe que nous avons mesuré (0,27 nmol/L) est également inférieure de 0,11 nmol/L par rapport à celle déterminée par le calcul du mélange (0,38 nmol/L), ce qui signifie que du PFe a également été retiré de la colonne d'eau. Nous pouvons donc supposer que le PFe a été soustrait par la chute des particules. Dans ce cas le PFe présent dans cet échantillon représente le produit instantané du processus ayant retiré du DFe en distillation de Rayleigh. Nous pouvons donc estimer le facteur de fractionnement isotopique associé à ce processus de soustraction de DFe en considérant soit l'évolution du substrat DFe, soit l'évolution du produit instantané PFe en distillation de Rayleigh, selon les **équations 18, 22 et 23 (chapitre 1, section 3.1)**. Nous obtenons alors pour ces 3 calculs un  $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{PFe-DFe}}$  respectivement de  $+0,89\pm 0,36\%$ ,  $+0,59\pm 0,22\%$  et  $+0,68\pm 0,16\%$  (2SD, test de Monte Carlo), soit une moyenne de  $+0,72\pm 0,17\%$ . Ce facteur de fractionnement isotopique est donc équivalent avec celui que nous avons estimé dans la **section 4.2.3** et peut

donc être attribué de la même manière soit à un processus d'adsorption de Fe(II) sur des surfaces minérales (Crosby et al., 2007; Mikutta et al., 2009; Teutsch et al., 2005). soit à de la précipitation d'oxydes de Fe (Bullen et al., 2001).

Afin de caractériser au mieux le processus de reminéralisation, il est nécessaire de considérer un échantillon éloigné des sources potentielles de fer (sédiments, aérosols, hydrothermalisme) afin de s'en affranchir dans le calcul. Les échantillons de subsurface de la station S4 (173m et 275m) semblent ainsi remplir ces conditions. Cependant, l'évolution de la concentration et de la composition isotopique de l'échantillon situé à 275m pourrait être totalement expliquée par un mélange de 3 masses d'eau (non montré) impliquant les échantillons situés à 173m et 431m en S4, et à 504m en S3. Par conséquent, seul l'échantillon situé à 173m en S4 peut nous permettre de réaliser ce calcul. Nous considérerons alors que cet échantillon est probablement issu d'un mélange à 3 pôles entre les échantillons à 130m<sup>4</sup> et 275m en S4 et l'échantillon à 82m en S5. Les contributions de ces 3 pôles au mélange final sont respectivement de 34%, 9% et 56%, et les concentrations en nutritifs et oxygène recalculées à partir de ces proportions démontrent que ce mélange est réaliste (moins de 15% de variation entre les concentrations mesurées et recalculées sur ces paramètres, non montrées). Les concentrations en DFe et PFe recalculées sont respectivement de 0,09 et 0,14 nmol/L, et les compositions isotopiques en DFe et PFe recalculées sont respectivement de  $-0,17 \pm 0,05\text{‰}$  (2SD, test de Monte Carlo) et  $+0,15 \pm 0,06\text{‰}$  (2SD, test de Monte Carlo). Les concentrations et compositions isotopiques de DFe et PFe mesurées dans l'échantillon à 173m sont indiquées dans le **tableau 18** (pôle a, AAIW pour le mélange de S3 à 504m), soit respectivement 0,15 nmol/L et 0,24 nmol/L de DFe et de PFe, et  $-0,52 \pm 0,07\text{‰}$  et respectivement  $+0,10 \pm 0,11\text{‰}$  en  $\delta^{56}\text{DFe}$  et  $\delta^{56}\text{PFe}$ . La concentration en DFe a donc augmenté de 0,06 nmol/L et celle de PFe de 0,10 nmol/L et ces augmentations se sont produites indépendamment du mélange.

En formulant les mêmes hypothèses que pour les échantillons des stations S1 et S2 (AAIW), nous pouvons déterminer  $[\text{DFe}]_{\text{produit}}$ ,  $[\text{PFe}]_{\text{chute}}$ ,  $[\text{PFe}]_{\text{i}}$ ,  $\delta^{56}\text{PFe}_{\text{initial}}$ , et le facteur f représentant la fraction de PFe restante. Nous obtenons ainsi :  $[\text{DFe}]_{\text{produit}} = 0,06\text{nmol/L}$ ,  $[\text{PFe}]_{\text{chute}} = 0,16\text{ nmol/L}$ ,  $[\text{PFe}]_{\text{i}} = 0,30\text{nmol/L}$ ,  $\delta^{56}\text{PFe}_{\text{initial}} = +0,13 \pm 0,10\text{‰}$  (2SD, test de Monte Carlo) et  $f = 80\%$ . Le facteur de fractionnement isotopique lié à la reminéralisation de la matière organique pour cet échantillon est alors estimé (en utilisant l'**équation 21, chapitre 1, section 3.1** représentant l'évolution du produit accumulé en distillation de Rayleigh) à  **$\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe-PFe}} = -0,72 \pm 0,14\text{‰}$**  (2SD, test de Monte Carlo). Ce facteur de fractionnement isotopique suggère donc un allègement isotopique significatif de la fraction dissoute du Fe. Par ailleurs, il est plus large que celui que nous avons déterminé à la station S2. Ainsi, il pourrait représenter le facteur de fractionnement isotopique le plus réaliste associé à la reminéralisation

<sup>4</sup> NB : la composition isotopique en PFe à 130m n'étant pas disponible, nous l'avons estimée à  $+0,10 \pm 0,13\text{‰}$ , représentant la gamme de variation la plus large possible entre l'échantillon sus-jacent (à 57m  $\delta^{56}\text{PFe} = 0,05 \pm 0,08\text{‰}$ ), l'échantillon sous-jacent (à 173m  $\delta^{56}\text{PFe} = 0,10 \pm 0,11\text{‰}$ ), et en supposant que la variation de  $-0,10 \pm 0,07\text{‰}$  en  $\delta^{56}\text{DFe}$ , entre l'échantillon à 57m ( $\delta^{56}\text{DFe} = -0,07 \pm 0,07\text{‰}$ ) et l'échantillon à 130m ( $\delta^{56}\text{DFe} = -0,17 \pm 0,07\text{‰}$ ) à concentration invariante (0,05nmol/L pour les 2 échantillons), a pu engendrer une variation de  $+0,10 \pm 0,07\text{‰}$  en  $\delta^{56}\text{PFe}$  à concentration invariante (0,11 nmol/L pour les 2 échantillons à 57 et 130m), et donc générer un  $\delta^{56}\text{PFe}$  à 130m de  $+0,15 \pm 0,08\text{‰}$ . Les deux extremums entre ces 3 estimations étant donc  $-0,03\text{‰}$  et  $+0,23\text{‰}$ .

de la matière organique dans notre étude, étant donné que cet échantillon est très éloigné des sources potentielles de DFe. Par conséquent, nous pouvons voir que l'échantillon situé en S2 à 619m pourrait être (de la même manière que l'échantillon situé en S1 à 763m) potentiellement impacté par de la libération non réductrice de fer, soit depuis les sédiments de la marge sud-africaine, soit depuis les particules qui chutent dans la colonne d'eau.

À l'heure actuelle, aucune étude ne s'est intéressée au fractionnement isotopique du fer pendant ce processus particulier de reminéralisation (que ce soit in situ ou in vitro). Cependant, une étude récente menée au large de la Nouvelle-Zélande (Ellwood et al., 2015) s'est focalisée sur le fractionnement isotopique lié à l'assimilation biologique du DFe par le phytoplancton. Dans cette étude, la différence de composition isotopique entre le PFe et le DFe entre le stade initial (pré-bloom) et le stade final (pendant le bloom) a varié de  $-0,54\%$ , suggérant une assimilation préférentielle d'isotopes légers du Fe par le phytoplancton dans cette zone de l'océan Austral. Ce réservoir de matière organique contenant du Fe isotopiquement léger pourrait potentiellement libérer ce Fe léger lors de processus tels la reminéralisation de cette matière organique en profondeur. Cette hypothèse serait en accord avec le facteur de fractionnement isotopique que nous avons estimé ci-dessus pour les échantillons de subsurface de la station S4 ( $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe-PFe}} = -0,72 \pm 0,14\%$ ).

#### 4.3. La signature isotopique du DFe peut-elle être conservée sur de longues distances ?

Contrairement à ce que nous venons de voir pour les eaux profondes et intermédiaires, nous avons émis l'hypothèse dans la **section 4.2.2 de ce chapitre** que les signatures isotopiques du fer dissous pouvaient être conservées sur de longues distances au sein des masses d'eau. En océan ouvert, il n'existe que très peu de données de composition isotopique de fer dans la littérature. En effet, le Pacifique Equatorial, l'Atlantique Nord et l'océan Austral sont actuellement les seules zones où des données de compositions isotopiques du fer dans l'océan ouvert sont disponibles. Par conséquent, il est très difficile de relier ces données entre elles, car les masses d'eau ont pu être impactées par différents apports de fer susceptibles de modifier la composition isotopique du fer dissous.

Cependant, nos données sur la campagne BGH peuvent être comparées à des données obtenues dans la région des îles Kerguelen (Radic, 2011), environ 5000 km en aval de notre section BGH, et ainsi nous renseigner sur la conservation ou non des signatures isotopiques des masses d'eau sur une telle distance.

Des mesures dans l'UCDW ont été effectuées juste en aval du plateau des îles Kerguelen (station C5 à 450m de profondeur), ainsi qu'en amont du plateau dans la LCDW lors de la mission KEOPS (station KERFIX à 1500m de profondeur). Ces échantillons possèdent des paramètres de température, salinité et oxygène correspondant à ceux mesurés dans l'UCDW et la LCDW de la station S4 de la mission BGH (toutes ces stations se trouvent au sud du front polaire). La composition isotopique en fer dissous mesurée lors de la mission KEOPS est de  $-0,51 \pm 0,08\%$  dans l'UCDW et de  $-0,07 \pm 0,08\%$  dans la LCDW (Radic, 2011), tandis que nous avons mesuré une composition isotopique en fer dissous de  $-0,66 \pm 0,12\%$  en moyenne dans l'UCDW en S4 et de  $-0,19 \pm 0,07\%$  dans la LCDW en S4 à 1671m de profondeur.

La signature isotopique du fer dissous en S4 dans l'UCDW se retrouve donc peu modifiée au niveau du plateau des îles Kerguelen (différence de 0,15‰, sur un trajet d'environ 5000km). Cette observation semblerait donc en contradiction avec ce que nous avons vu précédemment, concernant un fractionnement isotopique important suite aux processus d'adsorption (ou de précipitation) ou de reminéralisation lorsque la masse d'eau n'est soumise à aucun apport externe de DFe. Cependant, les concentrations en DFe au niveau de ces 2 stations sont significativement différentes (environ 0,27nmol/L en S4 et 0,93nmol/L en C5), mettant en évidence un apport conséquent de DFe à la station C5 relativement à la station S4. Il n'est donc pas possible ici de parler de conservation du signal isotopique du fait de cet apport externe de DFe.

Cet apport peut s'expliquer par la proximité du plateau des Kerguelen au niveau de la station C5 (l'échantillon considéré ne se trouve qu'à environ 100m du fond), qui constitue une source de fer dissous comme en témoigne la très forte concentration en DFe (4,11nmol/L) à une profondeur de 500m (Radic, 2011). La composition isotopique de cet échantillon de fond (+0,29±0,07‰, 2SD, Radic, 2011) caractérise par ailleurs de la libération non réductrice de DFe depuis les sédiments du plateau des Kerguelen. Par conséquent, la composition isotopique observée à 450m dans l'UCDW en C5 (-0,51±0,08‰) pourrait résulter d'une combinaison de processus dont la résultante serait très faible (environ 0.15‰).

Afin de réellement caractériser le mélange entre la masse d'eau provenant de la station S4 et la source de DFe provenant du plateau des Kerguelen, ou le processus qui engendrerait un fractionnement des isotopes du Fe entre la station S4 de BGH et la station C5 de KEOPS, nous aurions besoin des données de concentration et de composition isotopique du fer particulaire. Ces données n'étant pas encore disponibles, il n'est pas possible d'évoquer une conservation de la composition isotopique du DFe dans l'UCDW le long de son parcours.

Dans la LCDW, la signature isotopique de DFe varie de 0,12‰ et peut être considérée inchangée (aux barres d'erreur près) entre les échantillons provenant de la mission BGH et ceux provenant de la mission KEOPS. Dans le même temps, la concentration en DFe est passée de 0,45nmol/L à la station S4 à 0,55nmol/L à la station KERFIX, soit une augmentation de 0,1nmol/L. Nous pouvons alors considérer deux possibilités : (i) soit cette augmentation est liée à un vrai apport externe de DFe et il faudrait donc évoquer une source externe de DFe (le plancher océanique est à environ 180m de l'échantillon considéré), (ii) soit cette augmentation est liée au cycle interne du fer, sous l'action des processus de désorption, dissolution et/ou de reminéralisation tout au long du parcours de la LCDW entre la station S4 de BGH et la station KERFIX de KEOPS.

Dans les deux cas il ne serait pas possible de parler de conservation du signal isotopique de DFe le long du parcours de la LCDW. De la même manière que pour l'UCDW, nous aurions besoin des données de fer particulaire (concentration et composition isotopique) à la station KERFIX, pour caractériser au mieux le mélange ou le fractionnement isotopique engendré par ces sources/processus.

Nous pouvons donc nous rendre compte que **les données de PFe sont particulièrement importantes et cruciales si nous souhaitons comprendre au mieux le cycle du fer**, et notamment pour évaluer le degré de persistance du signal isotopique des masses d'eau.

#### 4.4. Estimation de la contribution de chaque source de fer dans l'océan Austral

Les compositions isotopiques des sources de fer dans le secteur de l'océan Austral que nous étudions ont donc été mesurées (ou bien estimées pour certaines), et peuvent nous permettre d'effectuer des estimations de la contribution de chaque source au contenu en fer total dans cette zone de l'océan. Pour cela, nous allons tester sur notre zone d'étude la méthode employée par Conway et John (2014) dans l'Atlantique Nord. Cette méthode repose sur 2 hypothèses majeures : i) que la composition isotopique de fer dissous pour un échantillon est le résultat d'un mélange entre 2 sources externes de fer ayant des signatures isotopiques différentes en DFe, ii) que les signatures isotopiques de DFe de ces sources externes n'ont pas été modifiées pendant le transport du Fe dans l'océan (c'est-à-dire sans fractionnement isotopique). Il est fort probable qu'aucune de ces 2 hypothèses ne soit vérifiée. Nous pensons donc que ce type d'approche est discutable. Afin d'approfondir cette question, nous avons réalisé des tests de sensibilité sur la première de ces hypothèses. Nous avons considéré plusieurs cas concernant à la fois les sources de fer dissous mais également les signatures isotopiques de celles-ci.

Tout d'abord nous avons réalisé une estimation de référence, basée sur un découpage de la section en plusieurs zones (cas numéro 1 du **tableau 20**). Ces zones sont caractérisées par un couple de sources de fer dissous que nous considérons comme étant les plus probables d'impacter les compositions isotopiques du DFe dans chaque zone (**Figure 43A**). Ce choix repose donc sur ce que nous savons des sources **a priori**. Ainsi, à proximité de la marge sud-africaine et des sédiments de fond de notre section, la libération non réductrice du fer dissous sera considérée comme l'une des 2 principales sources de fer dissous. En surface de chaque station les aérosols (de provenances différentes) constitueront également une source principale de fer. Puis, entre la surface et les profondeurs intermédiaires (~1500m), la reminéralisation de la matière organique (dans la colonne d'eau ou depuis les sédiments) sera considérée comme une source principale de fer dissous. Enfin, au niveau de la ride médio océanique, nous considérerons l'hydrothermalisme comme une source principale de DFe. La contribution (ou fraction  $f$ ) de chaque source est alors estimée en appliquant **l'équation 32** de mélange entre les pôles 1 et 2 du mélange considéré :

$$\delta^{56}DFe_{éch} = f(\delta^{56}DFe_{pôle\ 1}) + (1 - f)(\delta^{56}DFe_{pôle\ 2})$$

Dans cette estimation de référence, nous avons choisi d'attribuer à chaque source de DFe sa signature isotopique la plus probable :

- Les **aérosols** provenant probablement de **Patagonie** ont une signature isotopique en  $\delta^{56}PFe$  fixée à **-0,06±0,19‰** (2SD), et ceux atteignant la station S5 à **+0,41±0,43‰** (2SD) (voir **section 4.1.4 de ce chapitre**).

- La **libération non réductrice de fer dissous** depuis les sédiments de la marge sud-africaine est caractérisée par un  $\delta^{56}DFe$  de **+0,22±0,18‰** (Homoky et al., 2013).

- La **reminéralisation de la matière organique** (dans la colonne d'eau mais également dans les sédiments) est caractérisée par un  $\delta^{56}DFe$  de **-0,72±0,14‰** (2SD)

- L'**hydrothermalisme** est caractérisé par un  $\delta^{56}DFe$  de **-0,60±0,14‰** (2SD)

Les résultats de cette estimation de référence sont représentés dans le cas numéro 1 du **tableau 20** pour le calcul des contributions totales des sources. La contribution locale de chaque source dans le cadre de cette estimation de référence est représentée sous forme de section dans les **figures 44 à 47 (panneaux A)**

Nous avons ensuite réalisé 2 tests de sensibilité :

❖ Le premier test consiste à faire varier les couples de sources considérées dans chaque zone (**Figure 43B**), sans faire varier les signatures isotopiques des sources, pour ensuite comparer les résultats avec notre estimation de référence. Nous avons choisi d'effectuer pour ce test la même hypothèse que celle réalisée par Conway et John (2014), c'est-à-dire à considérer que pour chaque échantillon il existe une contribution majeure des aérosols (via leur dissolution dans l'eau de mer). Il ne reste alors plus qu'à déterminer la seconde source majeure pour l'échantillon. Pour cela, nous garderons les premiers termes des couples de sources de notre estimation de référence situés dans la **figure 43A** (le mélange « Libération non réductrice + Reminéralisation » devient « Aérosols + Libération non réductrice », et le mélange « Hydrothermalisme + Libération non réductrice » devient « Aérosols + Hydrothermalisme »). Les contributions totales des sources calculées pour ce test sont représentées dans le **tableau 20** par le cas numéro 2. Pour ce test, les contributions locales de chaque source en chaque point de notre section sont représentées dans les **figures 44 à 47 (panneaux B)**.

❖ Le deuxième test consiste à faire varier les valeurs des signatures isotopiques des sources (cas numéros 3 et 4 du **tableau 20**), sans faire varier les couples de sources considérées dans chaque zone (c'est-à-dire avec les mêmes couples de source que pour notre estimation de référence, **Figure 43A**) :

- Dans le cas numéro 3, nous avons choisi de prendre les extremums des  $\delta^{56}\text{DFe}$  obtenus lors de notre étude, c'est-à-dire que nous avons arbitrairement soit rajouté, soit retiré 2SD à chaque  $\delta^{56}\text{DFe}$  des sources. Ainsi la composition isotopique des **aérosols de Patagonie** a été fixée à **+0,13‰** (soit  $-0,06+0,19‰$ ), celle des **aérosols Antarctique** **-0,02‰** (soit  $0,41-0,43‰$ ), celle de la **libération non réductrice** à **+0,04‰** (soit  $0,22-0,18‰$ ), la **reminéralisation** à **-0,58‰** (soit  $-0,72+0,14‰$ ) et l'**hydrothermalisme** à **-0,46‰** (soit  $-0,60+0,14‰$ ). De cette façon il est plus difficile de discriminer une source par rapport à une autre, et ce cas de figure représente donc une limite importante du calcul. Pour ce test, les contributions locales de chaque source en chaque point de notre section sont représentées dans les **figures 44 à 47 (panneaux C)**.

- Dans le cas numéro 4, nous avons choisi d'attribuer aux sources de DFe les signatures isotopiques qui ont été choisies par Conway et John (2014) pour leur quantification des sources de DFe dans l'Atlantique Nord. Ainsi, les **aérosols** (Patagonie et Antarctique) auront une composition isotopique de **+0,68‰**, la **libération non réductrice** un  $\delta^{56}\text{DFe}$  de **+0,09‰**, la **reminéralisation de la matière organique** (« dissolution réductrice » dans leur article) **-2,40‰** et l'**hydrothermalisme** **-1,35‰**. Pour ce test, les contributions locales de chaque source en chaque point de notre section sont représentées dans les **figures 44 à 47 (panneaux D)**.

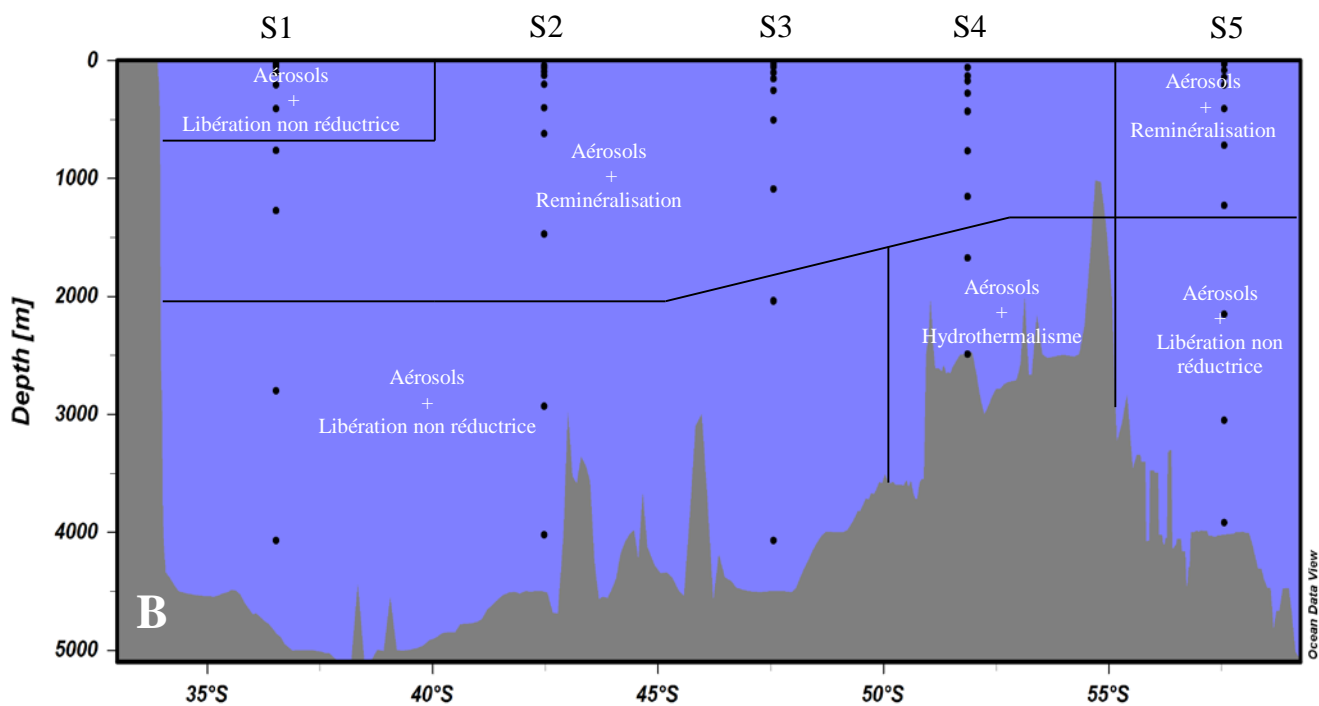
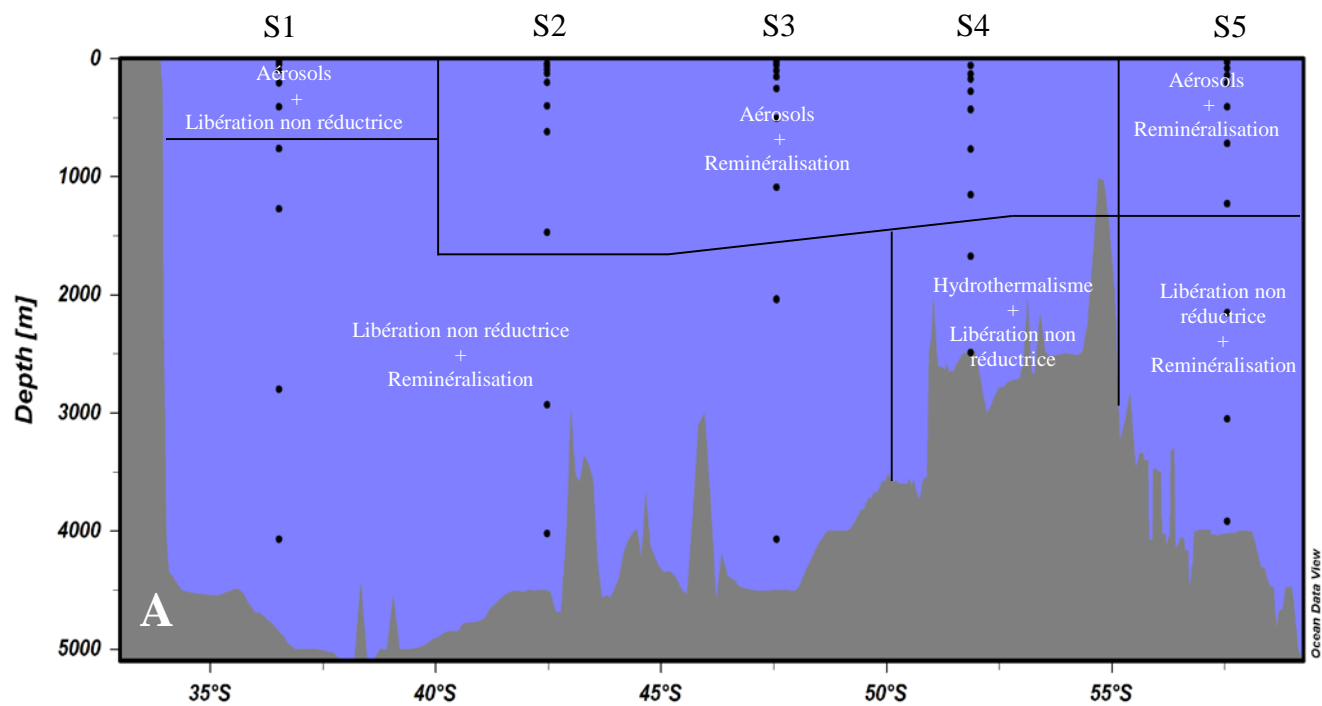
**Tableau 20.** Tests de sensibilité sur l'estimation de la contribution des sources principales de fer dissous à l'océan Austral pour les cas 1, 2, 3 et 4 (voir texte pour détails) en termes de contribution totale, c'est-à-dire sur l'ensemble de la section BGH.

		Aérosols (S1 à S4)	Aérosols (S5)	Libération non réductrice	Reminéralisation	Hydrothermalisme
<b>1 (estimation de référence) :</b> mélange prenant en compte les 2 sources a priori dominantes de Fe; moyennes et incertitudes déterminées avec test Monte Carlo	<b>1: <math>\delta^{56}\text{Fe}</math> (‰)</b>	-0.06	0.41	0.22	-0.72	-0.60
	<b>1: 2SD (‰)</b>	0.19	0.43	0.18	0.14	0.14
	<b>1: Contribution totale</b>	<b>22±11% (2SD)</b>		<b>40±12% (2SD)</b>	<b>34±19% (2SD)</b>	<b>4±1% (2SD)</b>
<b>2:</b> mélange incluant à chaque fois une contribution des aérosols; moyennes et incertitudes déterminées avec test Monte Carlo	<b>2: <math>\delta^{56}\text{Fe}</math> (‰)</b>	-0.06	0.41	0.22	-0.58	-0.51
	<b>2: 2SD (‰)</b>	0.19	0.43	0.18	0.35	0.17
	<b>2: Contribution totale</b>	<b>54±15% (2SD)</b>		<b>23±13% (2SD)</b>	<b>22±16% (2SD)</b>	<b>2±2% (2SD)</b>
<b>3:</b> mélange identique à 1, et composition isotopique des sources variable (+ ou - 2SD)	<b>3: <math>\delta^{56}\text{Fe}</math> (‰)</b>	0.13	-0.02	0.04	-0.23	-0.34
	<b>3: Contribution totale</b>	<b>11%</b>		<b>35%</b>	<b>50%</b>	<b>4%</b>
<b>4:</b> mélange identique à 1, et composition isotopique des sources issues de Conway et John (2014)	<b>4: <math>\delta^{56}\text{Fe}</math> (‰)</b>	0.68	0.68	0.09	-2.4	-1.35
	<b>4: Contribution totale</b>	<b>28%</b>		<b>56%</b>	<b>15%</b>	<b>1%</b>

Sensibilité du calcul sur le choix des sources de DFe :

En comparant les cas 1 et 2 du **tableau 20** (qui diffèrent uniquement par le choix du couple de sources dans chaque zone), nous voyons que les résultats obtenus diffèrent significativement. En effet, pour le cas 1, la libération non réductrice et la reminéralisation semblent être les sources majeures de DFe dans l'océan Austral avec respectivement 40±12% (2SD) et 34±19% (2SD) de la contribution totale, suivi des aérosols avec une contribution de 22±11% (2SD) puis de l'hydrothermalisme avec 4±1% (2SD) de contribution. En revanche, dans le cas 2, ce sont les aérosols qui domineraient majoritairement les sources de DFe avec une contribution au contenu total en DFe de 54±15% (2SD), tandis que la libération non réductrice et la reminéralisation seraient des sources secondaires de DFe avec 23±13% (2SD) et 22±16% (2SD) respectivement. L'hydrothermalisme serait là encore minoritaire avec 2±2% (2SD) de la contribution totale. Nous voyons donc clairement que ce type d'estimation est fortement contraint par l'hypothèse de départ concernant le choix du couple de sources intervenant dans chaque zone. Par exemple, pour l'hydrothermalisme, il a été fixé a priori que sa contribution ne concernait que les 2 échantillons de fond de la station S4 (voir **figure 43A et 43B**). Ces échantillons ne représentant que 6% du contenu en DFe total sur toute la section, nous ne pourrions jamais dépasser cette valeur même si 100% du DFe de ces 2 échantillons provient de l'hydrothermalisme (donc quelles que soient les signatures choisies pour les sources).



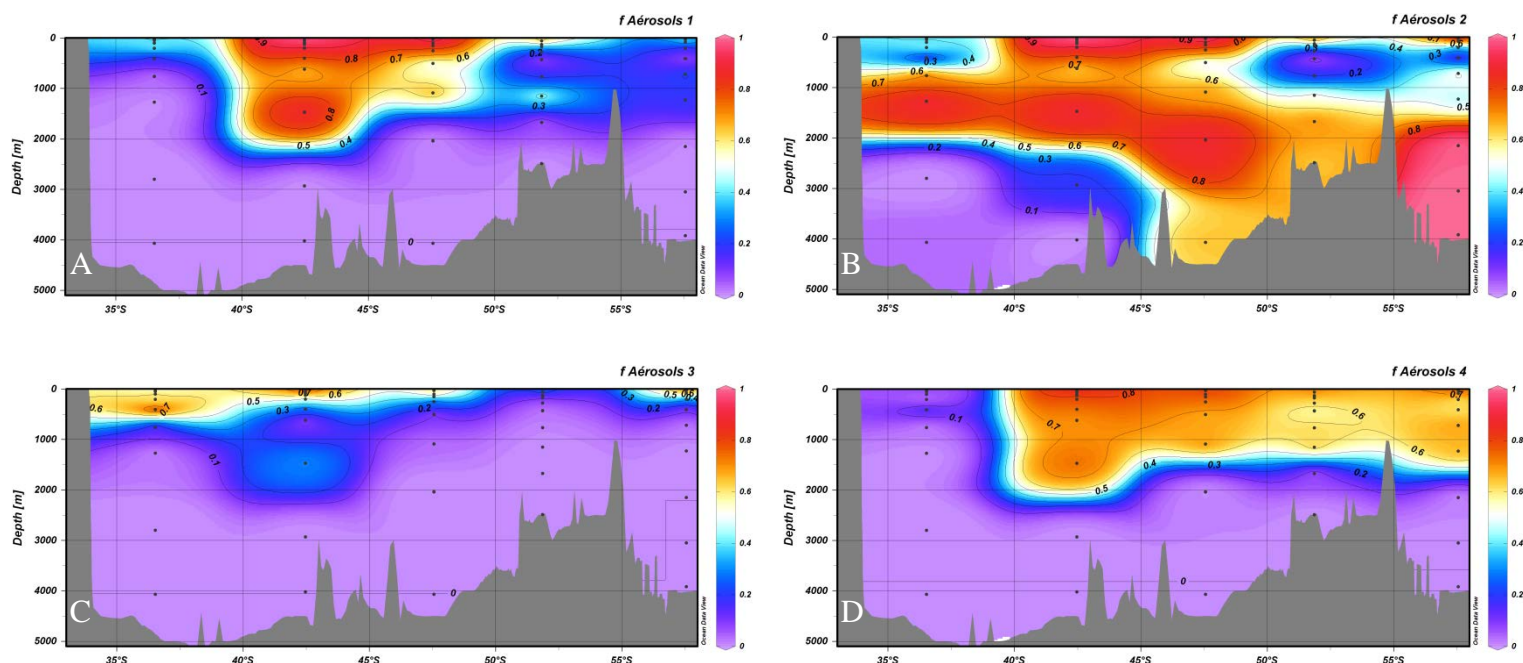


**Figure 43.** Répartition des sources de fer dissous dans l'océan Austral pour les cas 1, 3 et 4 (en A, voir texte pour détail) et pour le cas 2 (en B). Les droites noires matérialisent les zones d'influence de chaque mélange considéré.

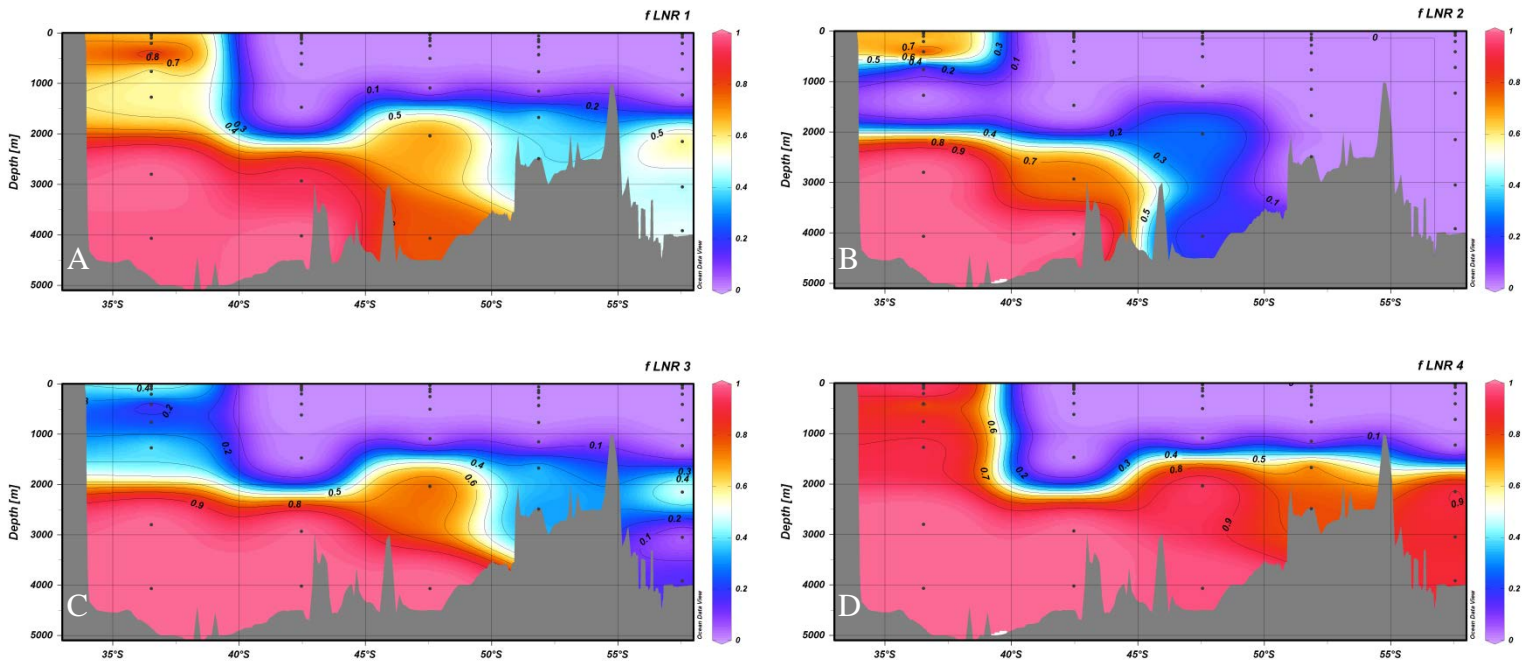
### Sensibilité du calcul sur la composition isotopique des sources de DFe :

Nous allons maintenant comparer les cas 1, 3 et 4 du **tableau 20**. Dans le cas 3, les sources principales seraient classées dans l'ordre suivant : la reminéralisation serait la source majeure de DFe (avec 50% de contribution au contenu en DFe total), suivie de la libération non réductrice (35%), puis des aérosols (11%) et enfin l'hydrothermalisme (4%). Dans le cas 4, nous obtiendrions l'ordre suivant : la libération non réductrice comme source majeure de DFe (56%), suivie des aérosols (28%), puis de la reminéralisation (15%) et enfin l'hydrothermalisme (1%). Ces 2 cas de figure diffèrent donc significativement entre eux, mais également avec le cas 1 (voir ci-dessus). En ce sens, le choix de la composition isotopique des sources de DFe provoque de grandes variabilités sur ces estimations. Le calcul est donc également très sensible aux choix des signatures de chacune des sources.

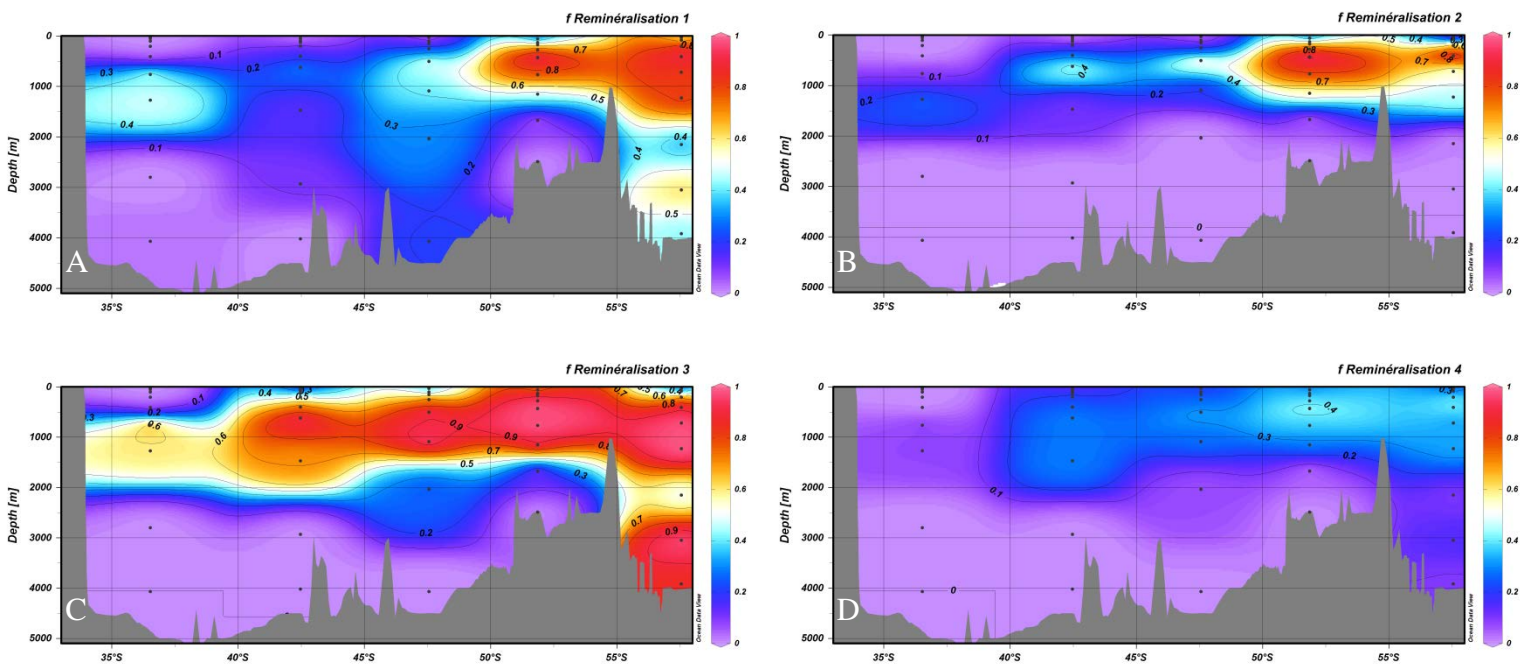
Les 2 tests de sensibilité que nous avons présentés nous permettent donc de nous rendre compte que **cette approche** (proposée dans Conway et John (2014) pour l'Atlantique Nord) est **en réalité extrêmement sensible aux hypothèses de départ**, à savoir le choix du couple de sources considérées dans chaque zone, ainsi que les signatures isotopiques des sources de DFe; en tout cas en ce qui concerne notre région d'étude. De plus il ne faut pas oublier que cette approche fait aussi l'hypothèse de la conservation du signal entre la source et les points d'échantillonnage, ce qui introduit une source supplémentaire d'incertitude. **Une approche multi-traceur** devrait permettre de surmonter cette difficulté. Cependant, lorsque l'on regarde les domaines d'influence des sources pour ces 4 cas, certaines tendances locales peuvent être identifiées (**figure 44 à 47**).



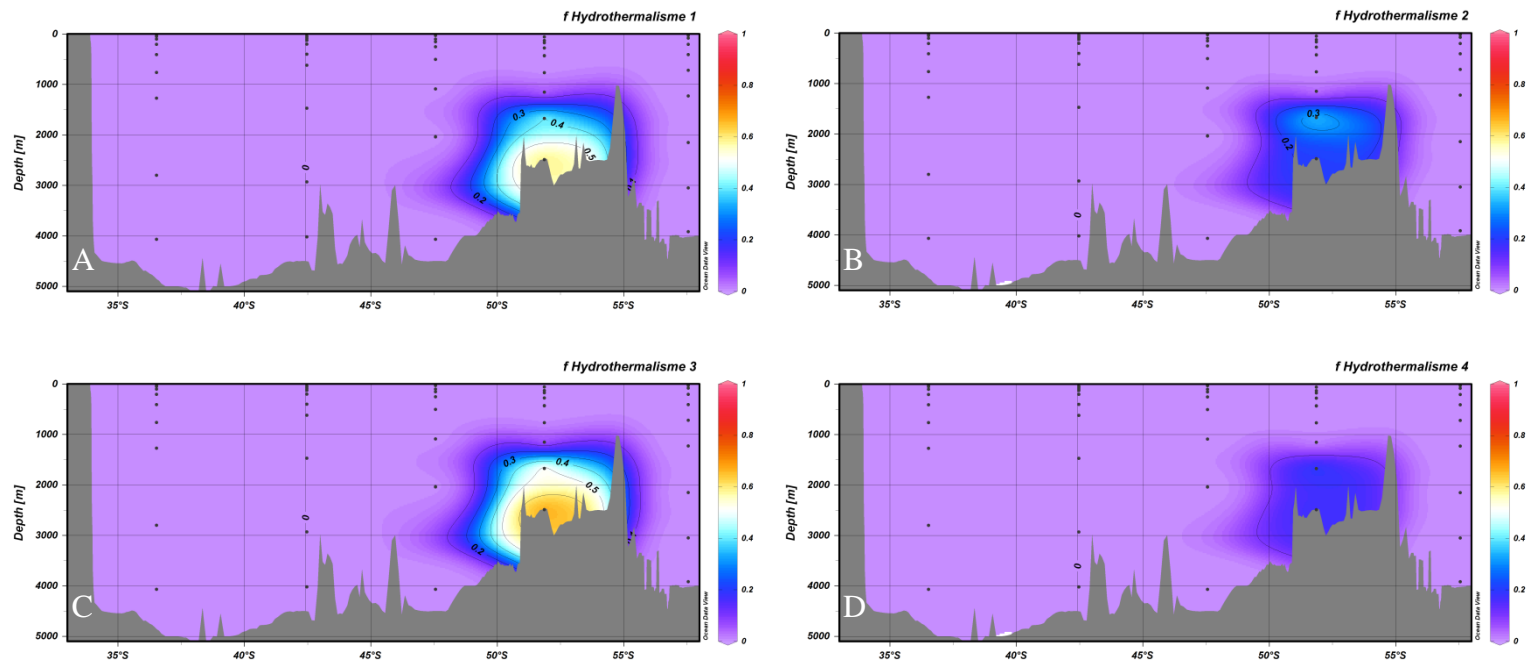
**Figure 44.** Contributions des aérosols au contenu en fer dissous ( $0 < f_{\text{Aérosols}} < 1$ ) estimées à partir des cas 1, 2, 3 et 4 (respectivement en A, B, C, et D) sur la section BGH



**Figure 45.** Contributions de la libération non réductrice ( $0 < f \text{ LNR} < 1$ ) au contenu en fer dissous estimées à partir des cas 1, 2, 3 et 4 (respectivement en A, B, C, et D) sur la section BGH.



**Figure 46.** Contributions de la reminéralisation au contenu en fer dissous ( $0 < f \text{ Reminéralisation} < 1$ ) estimées à partir des cas 1, 2, 3 et 4 (respectivement en A, B, C, et D) sur la section BGH.



**Figure 47.** Contributions de l'hydrothermalisme ( $0 < f_{\text{Hydrothermalisme}} < 1$ ) au contenu en fer dissous estimées à partir des cas 1, 2, 3 et 4 (respectivement en A, B, C, et D) sur la section BGH.

Nous remarquons en effet que certaines zones de notre section peuvent être caractérisées par une source majeure de DFe, lorsque les estimations réalisées dans les 4 cas considérés convergent vers une valeur similaire. Certaines des sources de DFe prises en compte dans ces estimations semblent effectivement posséder un domaine clair de prédominance :

- Les aérosols semblent dominer les sources de DFe au niveau des échantillons de surface (0-100m) des stations S2 et S3 (entre 40 et 50°S), avec une contribution de plus de 60% dans chacune des estimations (**Figure 44**), et supérieure à 90% en moyenne.
- La libération non réductrice semble dominer les sources de DFe les 2 échantillons de fond des stations S1 et S2 (entre 33 et 45°S), avec une contribution de plus de 70% dans chacune des estimations (**Figure 45**), et supérieure à 90% en moyenne.
- La reminéralisation de la matière organique semble dominer les sources de DFe au niveau des profondeurs intermédiaires (entre 200 et 1000m) des stations S4 et S5 (de 50 à 58°S) avec une contribution de plus de 80% dans les cas 1, 2 et 3, mais elle devient minoritaire dans le cas numéro 4 avec une contribution d'environ 40% en moyenne (**Figure 46**).
- En revanche, l'hydrothermalisme ne semble pas dominer les sources de DFe au niveau de la station S4 (dans les 2 échantillons de fond) avec une contribution entre 17 et 68% (**Figure 47**), et de 40% en moyenne.

Ces conclusions sont potentiellement dépendantes des hypothèses que nous avons émises dans notre estimation de référence et qui sont communes à ces différents tests. Par

exemple, dans chacune de nos estimations, les aérosols sont considérés comme une source dominante en surface de nos échantillons, de même que la libération non réductrice pour les échantillons de fond. Nous aurions donc certainement obtenu des conclusions différentes si nous avions exploré toutes les combinaisons des couples de sources possibles.

## **CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**

<b>Sources externes de fer à l'océan Austral.....</b>	<b>160</b>
<b>Cycle interne du fer (colonne d'eau).....</b>	<b>161</b>
<b>Perspectives .....</b>	<b>164</b>



L'océan Austral constitue l'une des plus grandes zones « High Nutrient Low Chlorophyll » (HNLC) de l'océan mondial, au sein duquel la production primaire est principalement limitée par un déficit de fer, qui est un micronutriment essentiel pour la croissance du phytoplancton. Cette zone est donc particulièrement sensible aux apports de fer en surface de l'océan, comme l'ont montré certaines études de fertilisation artificielle et naturelles. Le fer joue donc un rôle très important dans le cycle global du carbone et le climat. Cependant, son cycle biogéochimique est encore mal connu, notamment en termes d'apports de fer extérieur à l'océan, mais également au niveau des processus biogéochimiques se produisant dans la colonne d'eau. Les isotopes du fer sont apparus comme étant un outil prometteur pour étudier son cycle océanique. L'objectif de ma thèse était principalement d'apporter des contraintes supplémentaires sur le cycle du fer dans l'océan Austral, par l'usage des isotopes du fer.

Afin d'y parvenir, j'ai contribué à l'amélioration des protocoles analytiques déjà existants au sein de notre équipe. Nos travaux d'optimisation étaient essentiellement centrés sur la réduction du blanc de fer généré par l'utilisation de divers acides afin d'améliorer la mesure de la composition isotopique du fer. Nous avons tout d'abord mis en place un protocole de dissolution des filtres, sur lesquels s'est déposée la fraction particulaire du fer, en utilisant approximativement 4 fois moins de solution d'attaque acide que ce qui était réalisé auparavant au sein de notre équipe. Nous avons également optimisé la géométrie de la résine utilisée dans le protocole de purification du fer, afin d'obtenir des temps d'élution beaucoup moins long, et par conséquent d'augmenter le ratio nombre d'échantillon/temps de manipulation d'un facteur 4. Les améliorations de ces protocoles permettent donc de significativement réduire les volumes de réactifs utilisés. Elles se traduisent notamment par une diminution du niveau de contamination de nos échantillons : le blanc de fer a été réduit de  $4,6 \pm 2,2$  ng (lors de la purification des échantillons particulaires sur un volume de résine AG1-X4 de 0,5mL) à  $1,3 \pm 3,2$  ng (lors de la purification des échantillons dissous sur un volume de résine AG MP-1 de 0,15mL). Nous avons donc ainsi pu gagner en productivité, c'est à dire en termes de temps passé sur une séquence de traitement chimique.

Les mesures de compositions isotopiques obtenues sur une solution quasiment pure de fer (un standard isotopique maison, nommé hématite), réalisées par notre équipe, ont montré une reproductibilité sur le long terme de  $\pm 0,07\%$  (2SD, n=256), contre  $\pm 0,08\%$  (2SD, n=160) au début de ma thèse. Les répliqués de chimie et de prélèvements de nos échantillons ont également montré une très bonne reproductibilité de  $\pm 0,06\%$ . Ces reproductibilités ont donc permis d'observer des variations significatives des compositions isotopiques du fer dans l'océan Austral.

J'ai personnellement réalisé les mesures des compositions isotopiques du fer dissous et du fer particulaire de 3 stations de prélèvements de la mission Bonus-GoodHope (Stations S2, S3 et S5), auxquelles se rajoutent les mesures obtenues par Amandine Radic (qui ne sont pas publiées) pour les stations S1 et S4 de cette mission. L'ensemble de ces données constitue alors la première section complète d'isotopes du fer dans l'océan Austral. Ces compositions isotopiques ont notamment permis de tracer les sources de fer dans cette région mais également d'identifier et de caractériser isotopiquement certains processus majeurs qui se produisent dans le cycle biogéochimique océanique du fer.



## Sources externes de fer à l'océan Austral

Dans cette thèse, j'ai tout d'abord cherché à identifier les sources principales de fer à l'océan Austral, que je qualifie de sources « externes ». Les mesures de compositions isotopiques du fer dissous et particulaires, couplées à d'autres traceurs océanographiques nous ont aidés à réaliser cet inventaire des sources de fer à l'océan Austral.

En effet, nous avons utilisé une approche couplant 3 traceurs lithogéniques afin de déterminer l'origine du fer particulaire: l'aluminium et le titane particuliers ainsi que les concentrations et compositions isotopiques du fer particulaire. La combinaison des résultats obtenus pour ces 3 traceurs livrent des interprétations identiques. Nous observons des corrélations significatives entre les concentrations en fer particulaire et celles de l'aluminium et du titane particulaire. Par ailleurs, les rapports Al/Fe et Ni/Fe sont relativement proches de ces mêmes rapports mesurés dans la croûte terrestre. L'étude des concentrations de ces 3 éléments nous a donc permis de supposer que le réservoir particulaire du fer était fortement influencé par une fraction lithogénique. Ceci est corroboré par la composition isotopique du fer particulaire qui est homogène sur toute la section avec une valeur moyenne de  $\delta^{56}\text{PFe} = +0,11 \pm 0,02\text{‰}$  (2SD), proche de la valeur crustale de  $0,07 \pm 0,02\text{‰}$ . **Cela indique donc que le fer particulaire est dominé par une fraction lithogénique**, pouvant être attribuée soit aux aérosols, soit aux sédiments, et ce sur toute la section de la mission Bonus-GoodHope.

Nous avons également relevé une signature isotopique plutôt lourde en  $\delta^{56}\text{DFe}$  au niveau de la marge Sud-Africaine à  $+0,25 \pm 0,05\text{‰}$  (2SD), suggérant **une libération non-réductrice de fer depuis les sédiments** de cette marge. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par le fait que la signature isotopique du fer dissous est plus lourde que celle du fer particulaire de  $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe-PFe}} = +0,15 \pm 0,07\text{‰}$  (2SD). Les compositions isotopiques des échantillons de fond des stations plus au large suggèrent également des apports externes dominés par une libération non-réductrice de fer depuis les sédiments mais aussi une contribution, bien que minoritaire, de la libération réductrice de fer depuis les sédiments.

L'une de nos stations est localisée au-dessus de la dorsale médio-océanique où nous pouvions nous attendre à caractériser isotopiquement une source hydrothermale, cependant nous n'observons aucune augmentation significative de la concentration en fer dissous en profondeur, certainement dû à un échantillonnage en dehors du panache hydrothermal principal. Néanmoins, la composition isotopique plutôt légère du fer dissous semble nous indiquer des traces de source hydrothermale mélangées avec du fer environnant plus lourd.

Sur l'ensemble de nos 5 stations, pour les échantillons de surface, nous avons estimé que le fer particulaire est constitué d'une fraction de fer lithogénique (de 8 à 53%) et d'une fraction significative de fer biogénique (de 47 à 92%). La fraction lithogénique du fer particulaire a une composition isotopique variable entre les zones Subtropicales et de l'ACC ( $\delta^{56}\text{PFe}_{\text{litho}} \approx -0,1\text{‰}$ ) comparée à la Gyre de Weddell ( $\delta^{56}\text{PFe}_{\text{litho}} \approx +0,4\text{‰}$ ), suggérant des origines différentes, notamment vraisemblablement une contribution de sédiments de la péninsule antarctique en S5. En revanche, les isotopes du fer ne nous ont pas permis de discriminer clairement les sources litho de type aérosols de celles de type sédiments, compte tenu du manque de caractérisation isotopique des sources potentielles. La fraction biologique du fer particulaire sur ces échantillons de surface présente en revanche une composition isotopique peu variable entre nos stations ( $\delta^{56}\text{PFe}_{\text{bio}} \approx +0,1\text{‰}$ ).

Enfin, nous avons réalisé une estimation de la contribution de chaque source sur la base des compositions isotopiques mesurées sur toute la section, mais ces estimations sont très sensibles aux hypothèses de départ, et ne permettent donc pas de conclure de façon précise sur la source principale de fer dissous à l'océan Austral.

### **Cycle interne du fer (colonne d'eau)**

Nous avons également étudié les processus contrôlant le cycle du fer au sein de la colonne d'eau, notamment les interactions entre les phases dissoutes et particulaires.

Au niveau des échantillons de surface, nous avons pu effectuer une estimation du fractionnement isotopique lié à l'assimilation biologique du fer en milieu naturel. Deux facteurs de fractionnements distincts ont été calculés dans trois domaines océaniques différents. Dans le domaine subtropical, du fer isotopiquement léger serait préférentiellement assimilé par le phytoplancton avec un fractionnement isotopique entre le phytoplancton (noté « Phyto ») et le fer dissous présent dans l'eau de mer (noté SW DFe, pour seawater DFe) de  $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Phyto-SW DFe}} = -0,19 \pm 0,32\text{‰}$  (2SD), tandis que dans les domaines du courant circumpolaire Antarctique (ACC) et de la Gyre de Weddell, ce serait plutôt du fer lourd qui serait assimilé par le phytoplancton avec un  $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Phyto-SW DFe}} = +0,18 \pm 0,07\text{‰}$  (2SD). La différence entre ces deux facteurs de fractionnement pourrait s'expliquer par la différence entre les espèces majoritaires de phytoplancton à l'endroit où nous les avons estimés. En effet, dans le domaine subtropical, les espèces dominantes du phytoplancton sont les dinoflagellés et les nanoflagellés tandis que dans le domaine de l'ACC et de la Gyre de Weddell, ce sont les diatomées qui dominent le phytoplancton. Cependant il n'existe aucune étude à l'heure actuelle sur le fractionnement isotopique lié à l'assimilation de fer dissous par ces 3 espèces de phytoplancton pouvant confirmer cette hypothèse.

Nous avons observé sur toutes les stations un minimum récurrent en composition isotopique de fer dissous (correspondant à du fer léger) aux profondeurs intermédiaires (entre 200 et 1300m). Pour 2 stations (S1 et S4), ce minimum correspond à la profondeur où l'utilisation apparente de l'oxygène est maximale. À ces profondeurs, des microenvironnements réducteurs sont créés lors de la reminéralisation de la matière organique pendant laquelle les bactéries consomment l'oxygène. La réduction du Fe(III) en Fe(II) étant connue pour provoquer un enrichissement en isotopes légers sur le Fe(II), ce minimum au niveau des stations S1 et S4 semble donc relié à la reminéralisation de la matière organique se produisant dans la colonne d'eau. Cependant, pour les stations S2, S3 et S5, ce minimum pourrait être un signal isotopique advecté depuis les marges continentales anoxiques du Pérou et de l'Antarctique. Sur ces marges, la libération réductrice de fer dissous résulte également de la reminéralisation de la matière organique qui se dépose sur les sédiments et qui est rapidement dégradée par les bactéries. Le même type de processus (la reminéralisation), se produisant à la fois dans les sédiments et au sein de l'océan, générerait ce minimum en composition isotopique de fer dissous aux profondeurs intermédiaires. Cette signature isotopique particulièrement légère contraste fortement avec les compositions isotopiques du fer dissous mesurées dans les échantillons plus profonds. Cela semble indiquer que, tandis que la reminéralisation de la matière organique semble être la source interne principale de fer dissous aux profondeurs

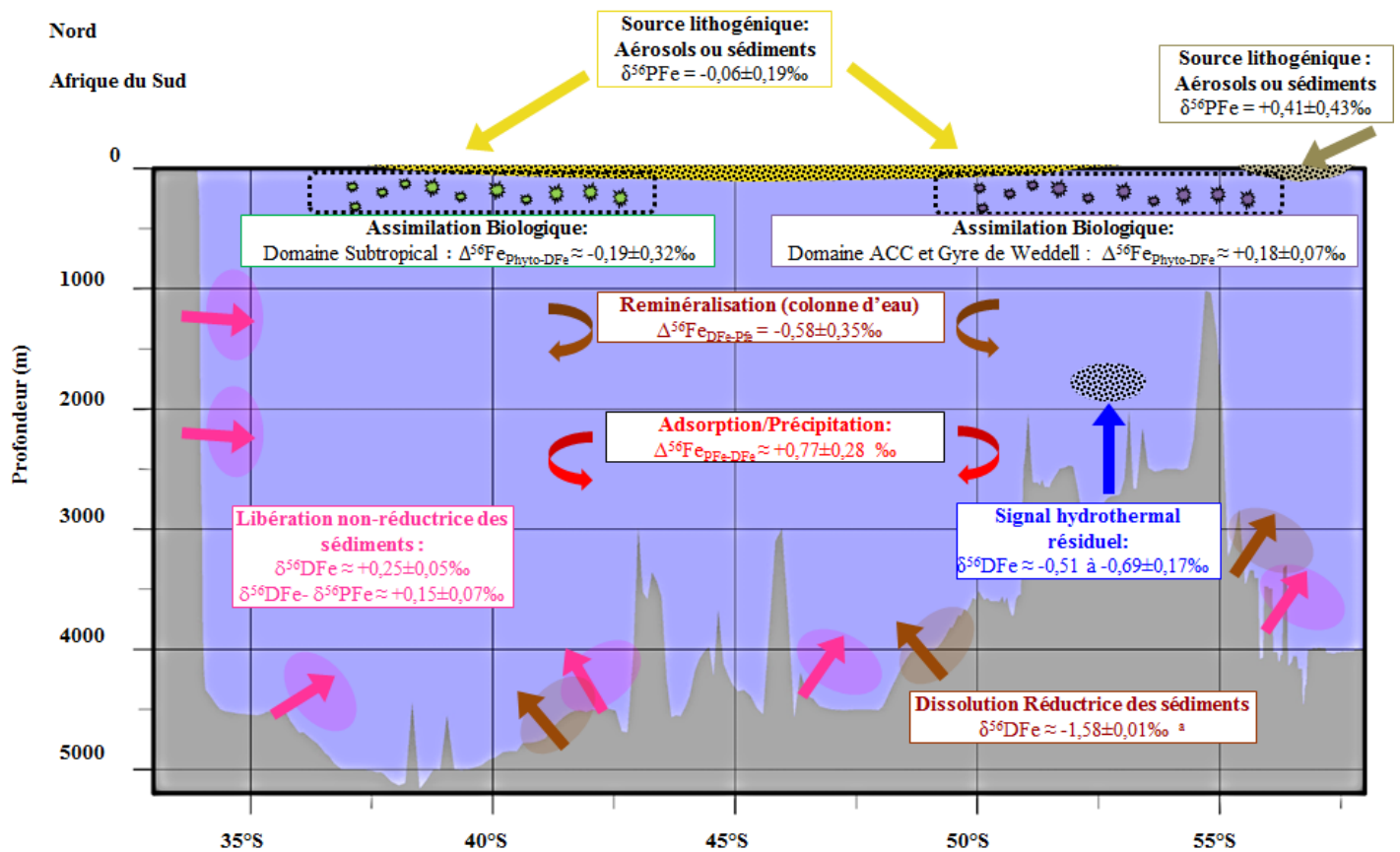
intermédiaires, un autre processus de libération de fer dissous doit être invoqué dans l'océan profond. Ce processus s'apparente fortement à la libération de fer dissous par désorption ou dissolution depuis les particules qui chutent.

Nous avons également pu déterminer les facteurs de fractionnements associés à la reminéralisation de la matière organique. Le fractionnement isotopique entre le fer dissous et le fer particulaire pendant la reminéralisation est estimé à  $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe-PFe}} = -0,58 \pm 0,35\text{‰}$  (2SD). Ce fractionnement isotopique peut donc être assimilé à de la réduction du fer, soit depuis les sédiments, soit à l'intérieur de la colonne d'eau depuis le fer particulaire. Cependant, nous avons observé un découplage entre le fer dissous et le fer particulaire au niveau des compositions isotopiques qui semble indiquer que le fer particulaire que nous avons échantillonné est majoritairement dominé par une fraction réfractaire, qui ne subit pas de fractionnement isotopique important.

Dans les échantillons profonds, nous avons observé une diminution de la concentration en DFe lors de la transformation progressive de l'eau profonde Nord-Atlantique (NADW) en eau inférieure circumpolaire profonde (LCDW). Cette diminution peut être reliée soit à un processus d'adsorption sur des oxydes de fer, soit à la précipitation d'oxydes de fer. Un facteur de fractionnement isotopique caractérisant ce puits de fer dissous a été estimé à  $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{PFe-DFe}} = +0,77 \pm 0,28\text{‰}$  (2SD).

Enfin, nous avons pu observer que les signatures isotopiques du fer pouvaient être préservées à l'intérieur d'une masse d'eau sur de longues distances. Nous l'avons en effet remarqué pour les sédiments des marges continentales du Pérou et de l'Antarctique, où l'eau Antarctique intermédiaire semble s'enrichir en isotopes légers et conserver cette signature isotopique légère jusqu'à atteindre nos stations S2 et S3, mais également les eaux de subsurface de la Gyre de Weddell au contact de la marge Antarctique, où dans l'eau profonde circumpolaire supérieure entre notre station S4 et les îles Kerguelen.

Les résultats de ce doctorat concernant les sources et les processus régissant le cycle océanique du fer dans notre région d'étude sont synthétisés sur la figure 48.



**Figure 48.** Représentation schématique des compositions isotopiques des sources de fer dissous ( $\delta^{56}\text{DFe}$ ) et eu fer particulaire ( $\delta^{56}\text{PFe}$ ). Les fractionnements isotopiques observés pour le cycle interne du fer dans cette zone sont également indiqués ( $\Delta^{56}\text{Fe}$ ). Couleurs des ellipses et des flèches (dans l’océan) : Rose = libération non réductrice des sédiments ; marron = reminéralisation de la matière organique ; bleu = hydrothermalisme ; rouge = adsorption/précipitation.

## Perspectives

### *Besoin de données dans l'océan*

La mesure de la composition isotopique du fer dans l'océan est une technique qui se développe depuis moins de dix ans. Par conséquent, il n'existe que très peu de données sur l'océan ouvert, en raison de la difficulté que représente l'analyse. A l'heure actuelle, seules 3 études ont permis de fournir des données de compositions isotopiques du fer dans l'océan ouvert sur plusieurs profils (Abadie et al., submitted; Conway et John, 2014; Labatut et al., in prep). Bien qu'elles fournissent des informations élémentaires à la compréhension du cycle du fer, elles restent quand même limitées pour comprendre réellement la façon dont les isotopes du fer nous renseignent sur son cycle océanique. Il faut donc poursuivre les recherches à travers des campagnes en mer où seront mesurés à la fois les isotopes du fer dans la fraction dissoute, mais également sur la fraction particulaire.

Pour cela, le programme GEOTRACES a effectué, et prévu de nombreuses campagnes en mer pouvant ainsi fournir un maximum de données sur les isotopes du fer dans l'océan. L'équipe dont j'ai fait partie pendant ces 3 années a notamment récupéré des échantillons d'eau de mer pendant 2 de ces campagnes océaniques au cours de ma thèse (PANDORA dans la mer des Salomon et GEOVIDE dans l'Atlantique Nord), mais possédait déjà les échantillons des missions Bonus-GoodHope (océan Austral), EUCFe (Pacifique équatorial), Keops1 et Keops2 (îles Kerguelen). La majeure partie de ces échantillons doit être analysée prochainement. Ils fourniront alors une meilleure vision de ce que les isotopes du fer nous transmettent comme message, en les couplant avec les résultats d'autres équipes internationales.

### *Amélioration des protocoles d'analyse*

La principale difficulté pour mesurer le fer dans l'océan ouvert réside dans le fait qu'il est très peu concentré, et par conséquent de gros volumes d'eau doivent être récupérés, ce qui demande un travail considérable lors des campagnes en mer. Par ailleurs, ces faibles concentrations entraînent des risques de contaminations des échantillons qui imposent de prendre des précautions drastiques pour éviter de perdre tout échantillon. Il est donc nécessaire de continuer d'essayer de réduire le blanc de manipulation en améliorant les protocoles de traitement chimique des échantillons.

### *Diversification des prélèvements*

Nous avons vu lors de notre étude qu'il existait un découplage entre la composition isotopique du fer dissous et du fer particulaire. Pourtant les variations de compositions isotopiques observées dans le dissous devraient se retrouver sur les particules. La fraction particulaire échantillonnée contient probablement une grande proportion de fer réfractaire, qui n'intervient pas dans les fractionnements isotopiques que nous observons. Il faudrait alors sous échantillonner la fraction particulaire par exemple par lessivage séquentiel, où la fraction labile (et donc potentiellement très réactive) du fer particulaire serait séparée de la fraction réfractaire,

tout en contrôlant qu'aucun fractionnement isotopique ne se produit lors du lessivage. Il serait alors possible de caractériser en détail les processus responsables des fractionnements isotopiques observés. Il est également possible que le découplage que l'on observe ne fasse pas intervenir les grosses particules ( $>0,4\mu\text{m}$ ), mais la fraction colloïdale et la fraction soluble au sein même de la fraction dissoute que l'on a échantillonnée ( $<0,4\mu\text{m}$ ). Pour pouvoir séparer ces deux fractions, de l'ultrafiltration pourrait être réalisée, mais cela impliquerait de récupérer de plus importants volumes d'eau de mer, et de prendre par la même occasion beaucoup de temps. Cette technique pourrait permettre tout de même de détecter des processus pouvant fractionner les isotopes du fer entre la fraction colloïdale et la fraction soluble, comme le suggère une étude récente (Fitzsimmons et Boyle, 2014).

### ***Caractérisation des sources***

Afin de réellement comprendre d'où vient le fer présent dans la colonne d'eau de l'océan ouvert, il est très important de continuer à caractériser les sources de fer dissous et particulaires du point de vue isotopique. Il semble judicieux de réaliser des échantillonnages de sédiments, d'aérosols, ainsi que de toute autre source potentielle de fer pendant les campagnes océaniques. Par ailleurs, il y a un grand besoin d'identifier quels sont les mécanismes qui permettent d'apporter du fer à l'océan. Pour cela, des études aux interfaces océan/sédiment, atmosphère/océan, icebergs/océan, fluide hydrothermaux/colonne d'eau par exemple pourraient nous renseigner sur : les processus de libération non réductrice depuis les sédiments (désorption ou dissolution ?) ; la dissolution des aérosols (que devient sa composition isotopique lorsqu'il pénètre dans l'eau de mer ?) ; la libération de fer depuis les icebergs (ou glaciers) dans l'océan (quel processus ?) ; quel type de fractionnement isotopique peut être associé à un certain type d'hydrothermalisme, et quelle est la composition isotopique du fer que l'on peut mesurer dans l'océan au niveau de cette source ?

### ***Fractionnements isotopiques naturels par des études in vitro***

Les facteurs de fractionnements isotopiques d'une variété de processus distincts ont déjà été caractérisés dans la littérature, mais il n'existe toujours pas d'étude dont les expériences prennent en compte l'environnement marin. Il existe donc un fort besoin de réaliser des expériences *in vitro* représentant les conditions naturelles de l'océan.

L'assimilation biologique du fer par exemple mérite un grand nombre d'investigations pour caractériser les fractionnements isotopiques liés à diverses espèces de phytoplancton. Comme nous le suggérons dans ce manuscrit, il est possible que pour différentes espèces de phytoplancton, le facteur de fractionnement isotopique soit différent. Dans le cadre de ma fin de thèse, notre équipe a commencé à entreprendre ce genre de travail, suite à la mission Keops2. Pendant cette mission deux échantillons, en surface de l'océan proche des îles Kerguelen, ont été prélevés. Dans ces échantillons ont été rajoutés 1nmol/L de fer afin de pouvoir observer la réponse du phytoplancton à cet ajout de micronutriment. Il sera alors possible de caractériser un fractionnement isotopique, grâce à ces incubations *in situ*, lié à l'assimilation de fer dissous dans des conditions naturelles.

De la même manière que pour l'assimilation biologique, les processus de sorption (adsorption/désorption) et de précipitation/dissolution devraient être réalisés dans des conditions plus naturelles. Cela pourra permettre de définir le processus de retrait de fer que l'on observe sur les stations S2, S3 et S4 au cours du vieillissement des eaux profondes.

### *Modélisation*

Enfin, à terme, les données de compositions isotopiques du fer dans l'océan pourront servir à la modélisation du cycle du fer dans l'océan. A l'heure actuelle, toutes les modélisations se sont basées uniquement sur les concentrations de fer. Nous avons vu dans ce manuscrit qu'il était possible d'identifier (ainsi que de remettre en cause) certains processus se produisant dans la colonne d'eau, qui ne sont pas pris en compte dans la plupart des modèles. Après cette actualisation des processus liés au cycle du fer, il sera possible de généraliser certaines observations à plus grande échelle. Ainsi, une vision globale du cycle du fer pourra être comparée à celle du cycle du carbone, et donc relier l'évolution du climat (futur ou passé) au cycle du fer dans l'océan.

## **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- Abadie, C., Lacan, F., Radic, A., Pradoux, C., Poitrasson, F., submitted. Iron isotopes evidence different internal iron sources in the intermediate and deep Ocean.
- Achterberg, E.P., Moore, C.M., Henson, S.A., Steigenberger, S., Stohl, A., Eckhardt, S., Avendano, L.C., Cassidy, M., Hembury, D., Klar, J.K., Lucas, M.I., Macey, A.I., Marsay, C.M., Ryan-Keogh, T.J., 2013. Natural iron fertilization by the Eyjafjallajökull volcanic eruption. *Geophysical Research Letters* 40, 921–926. doi:10.1002/grl.50221
- Albarede, F., Beard, B., 2004. Analytical Methods for Non-Traditional Isotopes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 55, 113–152. doi:10.2138/gsrmg.55.1.113
- Anbar, A.D., 2004. Iron stable isotopes: beyond biosignatures. *Earth and Planetary Science Letters* 217, 223–236. doi:10.1016/S0012-821X(03)00572-7
- Anbar, A.D., Jarzecki, A.A., Spiro, T.G., 2005. Theoretical investigation of iron isotope fractionation between Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup> and Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>: Implications for iron stable isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 825–837. doi:10.1016/j.gca.2004.06.012
- Anbar, A.D., Roe, J.E., Barling, J., Nealson, K.H., 2000. Nonbiological fractionation of iron isotopes. *Science* 288, 126–128. doi:10.1126/science.288.5463.126
- Archer, C., Vance, D., 2006. Coupled Fe and S isotope evidence for Archean microbial Fe(III) and sulfate reduction. *Geology* 34, 153. doi:10.1130/G22067.1
- Ardelan, M.V., Holm-Hansen, O., Hewes, C.D., Reiss, C.S., Silva, N.S., Dulaiova, H., Steinnes, E., Sakshaug, E., 2010. Natural iron enrichment around the Antarctic Peninsula in the Southern Ocean. *Biogeosciences* 7, 11–25. doi:10.5194/bg-7-11-2010
- Arhan, M., Speich, S., Messenger, C., Dencausse, G., Fine, R., Boye, M., 2011. Anticyclonic and cyclonic eddies of subtropical origin in the subantarctic zone south of Africa. *Journal of Geophysical Research-Oceans* 116. doi:10.1029/2011JC007140
- Aumont, O., Bopp, L., 2006. Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies. *Global Biogeochem. Cycles* 20, GB2017. doi:10.1029/2005GB002591
- Balci, N., Bullen, T.D., Witte-Lien, K., Shanks, W.C., Motelica, M., Mandernack, K.W., 2006. Iron isotope fractionation during microbially stimulated Fe(II) oxidation and Fe(III) precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 622–639. doi:10.1016/j.gca.2005.09.025
- Basile, I., Petit, J.R., Touron, S., Grousset, F.E., Barkov, N., 2001. Volcanic layers in Antarctic (Vostok) ice cores: Source identification and atmospheric implications. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 106, 31915–31931. doi:10.1029/2000JD000102
- Beard, B.L., Handler, R.M., Scherer, M.M., Wu, L., Czaja, A.D., Heimann, A., Johnson, C.M., 2010. Iron isotope fractionation between aqueous ferrous iron and goethite. *Earth and Planetary Science Letters* 295, 241–250. doi:10.1016/j.epsl.2010.04.006
- Beard, B.L., Johnson, C.M., 2004. Fe Isotope Variations in the Modern and Ancient Earth and Other Planetary Bodies, in: *Geochemistry Of Non-Traditional Stable Isotopes, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. pp. 319–357.
- Beard, B.L., Johnson, C.M., Skulan, J.L., Nealson, K.H., Cox, L., Sun, H., 2003a. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. *Chemical Geology* 195, 87–117. doi:10.1016/S0009-2541(02)00390-X
- Beard, B.L., Johnson, C.M., Von Damm, K.L., Poulson, R.L., 2003b. Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans. *Geology* 31, 629–632. doi:10.1130/0091-7613(2003)031<0629:ICOF>2.0.CO;2
- Beker, B., Boye, M., 2010. Phytoplankton assemblages in the Southern Ocean during the International Polar Year. Presented at the Ocean Sciences Meeting, Portland, USA.
- Belshaw, N., Zhu, X., Guo, Y., O’Nions, R., 2000. High precision measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* 197, 191–195. doi:10.1016/S1387-3806(99)00245-6
- Bennett, S.A., Achterberg, E.P., Connelly, D.P., Statham, P.J., Fones, G.R., German, C.R., 2008. The distribution and stabilisation of dissolved Fe in deep-sea hydrothermal plumes. *Earth and Planetary Science Letters* 270, 157–167. doi:10.1016/j.epsl.2008.01.048



- Bennett, S.A., Rouxel, O., Schmidt, K., Garbe-Schönberg, D., Statham, P.J., German, C.R., 2009. Iron isotope fractionation in a buoyant hydrothermal plume, 5°S Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 5619–5634. doi:10.1016/j.gca.2009.06.027
- Bergquist, B.A., Boyle, E.A., 2006. Iron isotopes in the Amazon River system: Weathering and transport signatures. *Earth and Planetary Science Letters* 248, 54–68. doi:10.1016/j.epsl.2006.05.004
- Biller, D.V., Coale, T.H., Till, R.C., Smith, G.J., Bruland, K.W., 2013. Coastal iron and nitrate distributions during the spring and summer upwelling season in the central California Current upwelling regime. *Continental Shelf Research* 66, 58–72. doi:10.1016/j.csr.2013.07.003
- Blain, S., Queguiner, B., Armand, L., Belviso, S., Bombled, B., Bopp, L., Bowie, A., Brunet, C., Brussaard, C., Carlotti, F., Christaki, U., Corbiere, A., Durand, I., Ebersbach, F., Fuda, J.-L., Garcia, N., Gerringa, L., Griffiths, B., Guigue, C., Guillerm, C., Jacquet, S., Jeandel, C., Laan, P., Lefevre, D., Lo Monaco, C., Malits, A., Mosseri, J., Obernosterer, I., Park, Y.-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., Wagener, T., 2007. Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean. *Nature* 446, 1070–U1. doi:10.1038/nature05700
- Blain, S., Sarthou, G., Laan, P., 2008. Distribution of dissolved iron during the natural iron-fertilization experiment KEOPS (Kerguelen Plateau, Southern Ocean). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 55, 594–605. doi:10.1016/j.dsr2.2007.12.028
- Boukhalfa, H., Crumbliss, A.L., 2001. Kinetics and Mechanism of a Catalytic Chloride Ion Effect on the Dissociation of Model Siderophore Hydroxamate–Iron(III) Complexes. *Inorg. Chem.* 40, 4183–4190. doi:10.1021/ic010050k
- Bown, J., Boye, M., Baker, A., Duvieilbourg, E., Lacan, F., Le Moigne, F., Planchon, F., Speich, S., Nelson, D.M., 2011. The biogeochemical cycle of dissolved cobalt in the Atlantic and the Southern Ocean south off the coast of South Africa. *Marine Chemistry* 126, 193–206. doi:10.1016/j.marchem.2011.03.008
- Boyd, P.W., Ellwood, M.J., 2010. The biogeochemical cycle of iron in the ocean. *Nature Geoscience* 3, 675–682. doi:10.1038/ngeo964
- Boyd, P.W., Law, C.S., Wong, C.S., Nojiri, Y., Tsuda, A., Levasseur, M., Takeda, S., Rivkin, R., Harrison, P.J., Strzepek, R., Gower, J., McKay, R.M., Abraham, E., Arychuk, M., Barwell-Clarke, J., Crawford, W., Crawford, D., Hale, M., Harada, K., Johnson, K., Kiyosawa, H., Kudo, I., Marchetti, A., Miller, W., Needoba, J., Nishioka, J., Ogawa, H., Page, J., Robert, M., Saito, H., Sastri, A., Sherry, N., Soutar, T., Sutherland, N., Taira, Y., Whitney, F., Wong, S.-K.E., Yoshimura, T., 2004. The decline and fate of an iron-induced subarctic phytoplankton bloom. *Nature* 428, 549–553. doi:10.1038/nature02437
- Boyd, P.W., McTainsh, G., Sherlock, V., Richardson, K., Nichol, S., Ellwood, M., Frew, R., 2004. Episodic enhancement of phytoplankton stocks in New Zealand subantarctic waters: Contribution of atmospheric and oceanic iron supply. *Global Biogeochem. Cycles* 18, GB1029. doi:10.1029/2002GB002020
- Boyd, P.W., Watson, A.J., Law, C.S., Abraham, E.R., Trull, T., Murdoch, R., Bakker, D.C.E., 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.T., McKay, R.M., Nodder, S., Pickmere, S., Pridmore, R., Rintoul, S., Safi, K., Sutton, P., Strzepek, R., Tanneberger, K., Turner, S., Waite, A., Zeldis, J., 2000. A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization. *Nature* 407, 695–702. doi:10.1038/35037500
- Boye, M., Wake, B.D., Lopez Garcia, P., Bown, J., Baker, A.R., Achterberg, E.P., 2012. Distributions of dissolved trace metals (Cd, Cu, Mn, Pb, Ag) in the southeastern Atlantic and the Southern Ocean. *Biogeosciences* 9, 3231–3246. doi:10.5194/bg-9-3231-2012
- Boyle, E.A., Bergquist, B.A., Kayser, R.A., Mahowald, N., 2005. Iron, manganese, and lead at Hawaii Ocean Time-series station ALOHA: Temporal variability and an intermediate water hydrothermal plume. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 933–952. doi:10.1016/j.gca.2004.07.034

- Boyle, E.A., John, S., Abouchami, W., Adkins, J.F., Echegoyen-Sanz, Y., Ellwood, M., Flegal, A.R., Fornace, K., Gallon, C., Galer, S., Gault-Ringold, M., Lacan, F., Radic, A., Rehkamper, M., Rouxel, O., Sohrin, Y., Stirling, C., Thompson, C., Vance, D., Xue, Z., Zhao, Y., 2012. GEOTRACES IC1 (BATS) contamination-prone trace element isotopes Cd, Fe, Pb, Zn, Cu, and Mo intercalibration. *Limnology and Oceanography-Methods* 10, 653–665. doi:10.4319/lom.2012.10.653
- Bruland, K., Orians, K., Cowen, J., 1994. Reactive trace metals in the stratified central North Pacific. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 58, 3171–3182. doi:10.1016/0016-7037(94)90044-2
- Bruland, K.W., Rue, E.L., 2001. Analytical methods for the determination of concentrations and speciation of iron, in: *The Biogeochemistry of Iron in Seawater*. John Wiley & Sons Ltd., pp. 255–289.
- Bruland, K.W., Rue, E.L., Smith, G.J., DiTullio, G.R., 2005. Iron, macronutrients and diatom blooms in the Peru upwelling regime: brown and blue waters of Peru. *Marine Chemistry* 93, 81–103. doi:10.1016/j.marchem.2004.06.011
- Bucciarelli, E., Blain, S., Tréguer, P., 2001. Iron and manganese in the wake of the Kerguelen Islands (Southern Ocean). *Marine Chemistry* 73, 21–36. doi:10.1016/S0304-4203(00)00070-0
- Bullen, T.D., White, A.F., Childs, C.W., Vivit, D.V., Schulz, M.S., 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature. *Geology* 29, 699–702. doi:10.1130/0091-7613(2001)029<0699:DOSAII>2.0.CO;2
- Byrne, R.H., Kester, D.R., 1976. Solubility of hydrous ferric oxide and iron speciation in seawater. *Marine Chemistry* 4, 255–274. doi:10.1016/0304-4203(76)90012-8
- Carter, P., Vance, D., Hillenbrand, C.D., Smith, J.A., Shoosmith, D.R., 2012. The neodymium isotopic composition of waters masses in the eastern Pacific sector of the Southern Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 79, 41–59. doi:10.1016/j.gca.2011.11.034
- Chase, Z., Johnson, K.S., Elrod, V.A., Plant, J.N., Fitzwater, S.E., Pickell, L., Sakamoto, C.M., 2005. Manganese and iron distributions off central California influenced by upwelling and shelf width. *Marine Chemistry* 95, 235–254. doi:10.1016/j.marchem.2004.09.006
- Chen, J.-B., Busigny, V., Gaillardet, J., Louvat, P., Wang, Y.-N., 2014. Iron isotopes in the Seine River (France): Natural versus anthropogenic sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 128, 128–143. doi:10.1016/j.gca.2013.12.017
- Chester, R., 2000. The transport of material to the oceans : relative flux magnitudes, in: *Marine Geochemistry*. Blackwell Science, pp. 98–134.
- Chever, F., Bucciarelli, E., Sarthou, G., Speich, S., Arhan, M., Penven, P., Tagliabue, A., 2010a. Physical speciation of iron in the Atlantic sector of the Southern Ocean along a transect from the subtropical domain to the Weddell Sea Gyre. *Journal of Geophysical Research-Oceans* 115. doi:10.1029/2009JC005880
- Chever, F., Sarthou, G., Bucciarelli, E., Blain, S., Bowie, A.R., 2010b. An iron budget during the natural iron fertilisation experiment KEOPS (Kerguelen Islands, Southern Ocean). *Biogeosciences* 7, 455–468.
- Chu, N.-C., Johnson, C.M., Beard, B.L., German, C.R., Nesbitt, R.W., Usui, A., 2003. Secular Fe isotope variations in the NW and Central Pacific Ocean. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 67, A66.
- Coale, K.H., Chin, C.S., Massoth, G.J., Johnson, K.S., Baker, E.T., 1991. In situ chemical mapping of dissolved iron and manganese in hydrothermal plumes. *Nature* 352, 325–328. doi:10.1038/352325a0
- Coale, K.H., Johnson, K.S., Fitzwater, S.E., Gordon, R.M., Tanner, S., Chavez, F.P., Ferioli, L., Sakamoto, C., Rogers, P., Millero, F., Steinberg, P., Nightingale, P., Cooper, D., Cochlan, W.P., Landry, M.R., Constantinou, J., Rollwagen, G., Trasvina, A., Kudela, R., 1996. A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean. *Nature* 383, 495–501. doi:10.1038/383495a0
- Conway, T., John, S.G., 2014. Quantification of dissolved iron sources to the North Atlantic Ocean. *Nature* 511, 212–215.
- Conway, T.M., Rosenberg, A.D., Adkins, J.F., John, S.G., 2013. A new method for precise determination of iron, zinc and cadmium stable isotope ratios in seawater by double-spike mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 793, 44–52. doi:10.1016/j.aca.2013.07.025

- Craddock, P.R., Dauphas, N., 2011. Iron Isotopic Compositions of Geological Reference Materials and Chondrites. *Geostandards and Geoanalytical Research* 35, 101–123. doi:10.1111/j.1751-908X.2010.00085.x
- Craddock, P.R., Warren, J.M., Dauphas, N., 2013. Abyssal peridotites reveal the near-chondritic Fe isotopic composition of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters* 365, 63–76. doi:10.1016/j.epsl.2013.01.011
- Criss, R.E., 1999. Principles of stable isotope distribution. Oxford Univ Press, New York.
- Crosby, H., A., Roden, E., E., Johnson, C., M., Beard, B., L., 2007. The mechanisms of iron isotope fractionation produced during dissimilatory Fe(III) reduction by *Shewanella putrefaciens* and *Geobacter sulfurreducens*. *Geobiology* 5, 169–189. doi:10.1111/j.1472-4669.2007.00103.x
- Dauphas, N., 2004. Clues from Fe Isotope Variations on the Origin of Early Archean BIFs from Greenland. *Science* 306, 2077–2080. doi:10.1126/science.1104639
- Dauphas, N., Roskosz, M., Alp, E.E., Neuville, D.R., Hu, M.Y., Sio, C.K., Tissot, F.L.H., Zhao, J., Tissandier, L., Médard, E., Cordier, C., 2014. Magma redox and structural controls on iron isotope variations in Earth's mantle and crust. *Earth and Planetary Science Letters* 398, 127–140. doi:10.1016/j.epsl.2014.04.033
- Dauphas, N., Rouxel, O., 2006. Mass spectrometry and natural variations of iron isotopes. *Mass Spectrometry Reviews* 25, 515–550. doi:10.1002/mas.20078
- Dauphas, N., van Zuilen, M., Busigny, V., Lepland, A., Wadhwa, M., Janney, P.E., 2007. Iron isotope, major and trace element characterization of early Archean supracrustal rocks from SW Greenland: Protolith identification and metamorphic overprint. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 4745–4770. doi:10.1016/j.gca.2007.07.019
- De Baar, H.J.W., Boyd, P.W., Coale, K.H., Landry, M.R., Tsuda, A., Assmy, P., Bakker, D.C.E., Bozec, Y., Barber, R.T., Brzezinski, M.A., Buesseler, K.O., Boyé, M., Croot, P.L., Gervais, F., Gorbunov, M.Y., Harrison, P.J., Hiscock, W.T., Laan, P., Lancelot, C., Law, C.S., Levasseur, M., Marchetti, A., Millero, F.J., Nishioka, J., Nojiri, Y., van Oijen, T., Riebesell, U., Rijkenberg, M.J.A., Saito, H., Takeda, S., Timmermans, K.R., Veldhuis, M.J.W., Waite, A.M., Wong, C.-S., 2005. Synthesis of iron fertilization experiments: From the Iron Age in the Age of Enlightenment. *J. Geophys. Res.* 110, C09S16. doi:10.1029/2004JC002601
- De Baar, H.J.W., de Jong, J., 2001. Distributions, sources and sinks of iron in seawater, in: *The Biogeochemistry of Iron in Seawater*. John Wiley & Sons Ltd., pp. 123–253.
- De Jong, J., Schoemann, V., Tison, J.-L., Becquevort, S., Masson, F., Lannuzel, D., Petit, J., Chou, L., Weis, D., Mattielli, N., 2007. Precise measurement of Fe isotopes in marine samples by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). *Analytica Chimica Acta* 589, 105–119. doi:10.1016/j.aca.2007.02.055
- Dickson, R.R., Brown, J., 1994. The production of North Atlantic Deep Water: Sources, rates, and pathways. *J. Geophys. Res.* 99, 12319–12341. doi:10.1029/94JC00530
- Dideriksen, K., Baker, J.A., Stipp, S.L.S., 2006. Iron isotopes in natural carbonate minerals determined by MC-ICP-MS with a  $^{58}\text{Fe}$ – $^{54}\text{Fe}$  double spike. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 118–132. doi:10.1016/j.gca.2005.08.019
- Dos Santos Pinheiro, G.M., Poitrasson, F., Sondag, F., Cochonneau, G., Vieira, L.C., 2014. Contrasting iron isotopic compositions in river suspended particulate matter: the Negro and the Amazon annual river cycles. *Earth and Planetary Science Letters* 394, 168–178. doi:10.1016/j.epsl.2014.03.006
- Duan, Y., Severmann, S., Anbar, A.D., Lyons, T.W., Gordon, G.W., Sageman, B.B., 2010. Isotopic evidence for Fe cycling and repartitioning in ancient oxygen-deficient settings: Examples from black shales of the mid-to-late Devonian Appalachian basin. *Earth and Planetary Science Letters* 290, 244–253. doi:10.1016/j.epsl.2009.11.052
- Duce, R., Tindale, N., 1991. Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean. *Limnology and Oceanography* 36, 1715–1726.
- Elderfield, H., Schultz, A., 1996. Mid-ocean ridge hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 24, 191–224. doi:10.1146/annurev.earth.24.1.191
- Ellwood, M.J., Hutchins, D.A., Lohan, M.C., Milne, A., Nasemann, P., Nodder, S.D., Sander, S.G., Strzepek, R., Wilhelm, S.W., Boyd, P.W., 2015. Iron stable isotopes track pelagic iron cycling

- during a subtropical phytoplankton bloom. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112, E15–E20. doi:10.1073/pnas.1421576112
- Elrod, V.A., Berelson, W.M., Coale, K.H., Johnson, K.S., 2004. The flux of iron from continental shelf sediments: A missing source for global budgets. *Geophysical Research Letters* 31, L12307. doi:10.1029/2004GL020216
- Emmanuel, S., Erel, Y., Matthews, A., Teutsch, N., 2005. A preliminary mixing model for Fe isotopes in soils. *Chemical Geology* 222, 23–34. doi:10.1016/j.chemgeo.2005.07.002
- Emmanuel, S., Schuessler, J.A., Vinther, J., Matthews, A., von Blanckenburg, F., 2014. Iron isotope fractionation in marine invertebrates in near shore environments. *Biogeosciences Discussions* 11, 5533–5555. doi:10.5194/bgd-11-5533-2014
- Erickson, D.J., Hernandez, J.L., Ginoux, P., Gregg, W.W., McClain, C., Christian, J., 2003. Atmospheric iron delivery and surface ocean biological activity in the Southern Ocean and Patagonian region. *Geophysical Research Letters* 30, 1609. doi:10.1029/2003GL017241
- Fabre, S., Nédélec, A., Poitrasson, F., Strauss, H., Thomazo, C., Nogueira, A., 2011. Iron and sulphur isotopes from the Carajás mining province (Pará, Brazil): Implications for the oxidation of the ocean and the atmosphere across the Archaean–Proterozoic transition. *Chemical Geology* 289, 124–139. doi:10.1016/j.chemgeo.2011.07.019
- Fantle, M.S., DePaolo, D.J., 2004. Iron isotopic fractionation during continental weathering. *Earth and Planetary Science Letters* 228, 547–562. doi:10.1016/j.epsl.2004.10.013
- Faure, V., Arhan, M., Speich, S., Gladyshev, S., 2011. Heat budget of the surface mixed layer south of Africa. *Ocean Dynamics* 61, 1441–1458. doi:10.1007/s10236-011-0444-1
- Feely, R.A., Lewison, M., Massoth, G.J., Robert-Baldo, G., Lavelle, J.W., Byrne, R.H., Von Damm, K.L., Curl, H.C., 1987. Composition and dissolution of black smoker particulates from active vents on the Juan de Fuca Ridge. *J. Geophys. Res.* 92, 11347–11363. doi:10.1029/JB092iB11p11347
- Fehr, M.A., Andersson, P.S., Hålenius, U., Mörth, C.-M., 2008. Iron isotope variations in Holocene sediments of the Gotland Deep, Baltic Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 807–826. doi:10.1016/j.gca.2007.11.033
- Fekiacova, Z., Pichat, S., Cornu, S., Balesdent, J., 2013. Inferences from the vertical distribution of Fe isotopic compositions on pedogenetic processes in soils. *Geoderma* 209–210, 110–118. doi:10.1016/j.geoderma.2013.06.007
- Fitzsimmons, J.N., Boyle, E.A., 2014. Both soluble and colloidal iron phases control dissolved iron variability in the tropical North Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 125, 539–550. doi:10.1016/j.gca.2013.10.032
- Flament, P., Mattielli, N., Aimoz, L., Choël, M., Deboudt, K., Jong, J. de, Rimetz-Planchon, J., Weis, D., 2008. Iron isotopic fractionation in industrial emissions and urban aerosols. *Chemosphere* 73, 1793–1798. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.08.042
- Friedrich, A.J., Beard, B.L., Scherer, M.M., Johnson, C.M., 2014. Determination of the Fe(II)<sub>aq</sub>–magnetite equilibrium iron isotope fractionation factor using the three-isotope method and a multi-direction approach to equilibrium. *Earth and Planetary Science Letters* 391, 77–86. doi:10.1016/j.epsl.2014.01.032
- Frost, C.D., von Blanckenburg, F., Schoenberg, R., Frost, B.R., Swapp, S.M., 2007. Preservation of Fe isotope heterogeneities during diagenesis and metamorphism of banded iron formation. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 153, 211–235. doi:10.1007/s00410-006-0141-0
- Fung, I.Y., Meyn, S.K., Tegen, I., Doney, S.C., John, J.G., Bishop, J.K.B., 2000. Iron supply and demand in the upper ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 14, 281–295. doi:10.1029/1999GB900059
- Gaiero, D.M., Probst, J.L., Depetris, P.J., Bidart, S.M., Leleyter, L., 2003. Iron and other transition metals in Patagonian riverborne and windborne materials: Geochemical control and transport to the southern South Atlantic Ocean. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 67, 3603–3623. doi:10.1016/S0016-7037(03)00211-4
- Garcia-Solsona, E., Jeandel, C., Labatut, M., Lacan, F., Vance, D., Chavagnac, V., Pradoux, C., 2014. Rare earth elements and Nd isotopes tracing water mass mixing and particle-seawater interactions in the SE Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 125, 351–372. doi:10.1016/j.gca.2013.10.009

- Gassó, S., Stein, A.F., 2007. Does dust from Patagonia reach the sub-Antarctic Atlantic Ocean? *Geophysical Research Letters* 34, L01801. doi:10.1029/2006GL027693
- Gerringa, L.J.A., Alderkamp, A.-C., Laan, P., Thuróczy, C.-E., De Baar, H.J.W., Mills, M.M., van Dijken, G.L., Haren, H. van, Arrigo, K.R., 2012. Iron from melting glaciers fuels the phytoplankton blooms in Amundsen Sea (Southern Ocean): Iron biogeochemistry. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 71–76, 16–31. doi:10.1016/j.dsr2.2012.03.007
- Gladyshev, S., Arhan, M., Sokov, A., Speich, S., 2008. A hydrographic section from South Africa to the southern limit of the Antarctic Circumpolar Current at the Greenwich meridian. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers* 55, 1284–1303. doi:10.1016/j.dsr.2008.05.009
- Gledhill, M., Buck, K.N., 2012. The organic complexation of iron in the marine environment: a review. *Front Microbiol* 3. doi:10.3389/fmicb.2012.00069
- Gledhill, M., van den Berg, C.M.G., 1994. Determination of complexation of iron(III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry. *Marine Chemistry* 47, 41–54. doi:10.1016/0304-4203(94)90012-4
- Gledhill, M., van den Berg, C.M., Nolting, R.F., Timmermans, K.R., 1998. Variability in the speciation of iron in the northern North Sea. *Marine Chemistry* 59, 283–300. doi:10.1016/S0304-4203(97)00097-2
- Gobler, C.J., Donat, J.R., Consolvo, J.A., Sañudo-Wilhelmy, S.A., 2002. Physicochemical speciation of iron during coastal algal blooms. *Marine Chemistry* 77, 71–89. doi:10.1016/S0304-4203(01)00076-7
- Gordon, A., Weiss, R., Smethie, W., Warner, M., 1992. Thermocline and intermediate water communication between the South-Atlantic and Indian Oceans. *Journal of Geophysical Research-Oceans* 97, 7223–7240. doi:10.1029/92JC00485
- Gordon, R.M., Johnson, K.S., Coale, K.H., 1998. The behaviour of iron and other trace elements during the IronEx-I and PlumEx experiments in the Equatorial Pacific. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 45, 995–1041. doi:10.1016/S0967-0645(98)00012-5
- Guelke, M., von Blanckenburg, F., 2007. Fractionation of Stable Iron Isotopes in Higher Plants. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1896–1901. doi:10.1021/es062288j
- Halverson, G.P., Poitrasson, F., Hoffman, P.F., Nédélec, A., Montel, J.-M., Kirby, J., 2011. Fe isotope and trace element geochemistry of the Neoproterozoic syn-glacial Rapitan iron formation. *Earth and Planetary Science Letters* 309, 100–112. doi:10.1016/j.epsl.2011.06.021
- Hashizume, K., Soyama, H., Cloquet, C., Pinti, D.L., Rouchon, V., Orberger, B., Jayananda, M., 2008. Covariation of nitrogen and iron isotopic ratios in a banded iron formation 72.
- Heimann, A., Beard, B.L., Johnson, C.M., 2008. The role of volatile exsolution and sub-solidus fluid/rock interactions in producing high  $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$  ratios in siliceous igneous rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4379–4396. doi:10.1016/j.gca.2008.06.009
- Hofmann, A., Bekker, A., Rouxel, O., Rumble, D., Master, S., 2009. Multiple sulphur and iron isotope composition of detrital pyrite in Archaean sedimentary rocks: A new tool for provenance analysis. *Earth and Planetary Science Letters* 286, 436–445. doi:10.1016/j.epsl.2009.07.008
- Homoky, W.B., John, S.G., Conway, T.M., Mills, R.A., 2013. Distinct iron isotopic signatures and supply from marine sediment dissolution. *Nat Commun* 4.
- Homoky, W.B., Severmann, S., Mills, R.A., Statham, P.J., Fones, G.R., 2009. Pore-fluid Fe isotopes reflect the extent of benthic Fe redox recycling: Evidence from continental shelf and deep-sea sediments. *Geology* 37, 751–754. doi:10.1130/G25731A.1
- Ho, T.-Y., Quigg, A., Finkel, Z.V., Milligan, A.J., Wyman, K., Falkowski, P.G., Morel, F.M.M., 2003. The Elemental composition of some marine phytoplankton. *Journal of Phycology* 39, 1145–1159. doi:10.1111/j.0022-3646.2003.03-090.x
- Hutchins, D.A., Wang, W.-X., Fisher, N.S., 1995. Copepod grazing and the biogeochemical fate of diatom iron. *Limnology and Oceanography* 40, 989–994. doi:10.4319/lo.1995.40.5.0989
- Iilina, S.M., Poitrasson, F., Lapitskiy, S.A., Alekhin, Y.V., Viers, J., Pokrovsky, O.S., 2013. Extreme iron isotope fractionation between colloids and particles of boreal and temperate organic-rich waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 101, 96–111. doi:10.1016/j.gca.2012.10.023

- Ingri, J., Malinovsky, D., Rodushkin, I., Baxter, D.C., Widerlund, A., Andersson, P., Gustafsson, Ö., Forsling, W., Öhlander, B., 2006. Iron isotope fractionation in river colloidal matter. *Earth and Planetary Science Letters* 245, 792–798. doi:10.1016/j.epsl.2006.03.031
- Jickells, T.D., An, Z.S., Andersen, K.K., Baker, A.R., Bergametti, G., Brooks, N., Cao, J.J., Boyd, P.W., Duce, R.A., Hunter, K.A., Kawahata, H., Kubilay, N., laRoche, J., Liss, P.S., Mahowald, N., Prospero, J.M., Ridgwell, A.J., Tegen, I., Torres, R., 2005. Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate. *Science* 308, 67–71. doi:10.1126/science.1105959
- Jickells, T., Spokes, L., 2001. Atmospheric iron inputs to the oceans, in: *The Biogeochemistry of Iron in Seawater*. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems. D. Turner and K. Hunter, Chichester, pp. 41–84.
- John, S.G., 2012. Optimizing sample and spike concentrations for isotopic analysis by double-spike ICPMS. *J. Anal. At. Spectrom.* 27, 2123–2131. doi:10.1039/C2JA30215B
- John, S.G., Adkins, J., 2012. The vertical distribution of iron stable isotopes in the North Atlantic near Bermuda. *Global Biogeochemical Cycles* 26. doi:10.1029/2011GB004043
- John, S.G., Adkins, J.F., 2010. Analysis of dissolved iron isotopes in seawater. *Marine Chemistry* 119, 65–76. doi:10.1016/j.marchem.2010.01.001
- John, S.G., King, A., Hutchins, D.A., Adkins, J.F., Fu, F., Wasson, A., Hodiernne, C., 2012. Biological, chemical, electrochemical, and photochemical fractionation of Fe isotopes. Presented at the Abstract OS24E-07 presented at 2012 Fall Meeting, AGU, San Francisco, Calif., 3-7 Dec.
- John, S.G., Mendez, J., Moffett, J., Adkins, J., 2012. The flux of iron and iron isotopes from San Pedro Basin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 93, 14–29. doi:10.1016/j.gca.2012.06.003
- Johnson, C., Beard, B., Beukes, N., Klein, C., O’Leary, J., 2003. Ancient geochemical cycling in the Earth as inferred from Fe isotope studies of banded iron formations from the Transvaal Craton. *Contrib Mineral Petrol* 144, 523–547. doi:10.1007/s00410-002-0418-x
- Johnson, C.M., Beard, B.L., 1999. Correction of instrumentally produced mass fractionation during isotopic analysis of Fe by thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* 193, 87–99. doi:10.1016/S1387-3806(99)00158-X
- Johnson, C.M., Beard, B.L., Klein, C., Beukes, N.J., Roden, E.E., 2008. Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 151–169. doi:10.1016/j.gca.2007.10.013
- Johnson, C.M., Roden, E.E., Welch, S.A., Beard, B.L., 2005. Experimental constraints on Fe isotope fractionation during magnetite and Fe carbonate formation coupled to dissimilatory hydrous ferric oxide reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 963–993. doi:10.1016/j.gca.2004.06.043
- Johnson, K.S., 2001. Iron supply and demand in the upper ocean: Is extraterrestrial dust a significant source of bioavailable iron? *Global Biogeochem. Cycles* 15, 61–63. doi:10.1029/2000GB001295
- Johnson, K.S., Chavez, F.P., Friederich, G.E., 1999. Continental-shelf sediment as a primary source of iron for coastal phytoplankton. *Nature* 398, 697–700. doi:10.1038/19511
- Johnson, K.S., Gordon, R.M., Coale, K.H., 1997. What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? *Marine Chemistry* 57, 137–161. doi:10.1016/S0304-4203(97)00043-1
- Johnson, M.S., Meskhidze, N., Kiliyanpilakkil, V.P., Gassó, S., 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
- Joubert, W.R., Thomalla, S.J., Waldron, H.N., Lucas, M.I., Boye, M., Le Moigne, F.A.C., Planchon, F., Speich, S., 2011. Nitrogen uptake by phytoplankton in the Atlantic sector of the Southern Ocean during late austral summer. *Biogeosciences* 8, 2947–2959. doi:10.5194/bg-8-2947-2011
- Kappler, A., Johnson, C.M., Crosby, H.A., Beard, B.L., Newman, D.K., 2010. Evidence for equilibrium iron isotope fractionation by nitrate-reducing iron(II)-oxidizing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 2826–2842. doi:10.1016/j.gca.2010.02.017

- Kehm, K., Hauri, E., Alexander, C.M.O., Carlson, R., 2003. High precision iron isotope measurements of meteoritic material by cold plasma ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 2879–2891. doi:10.1016/S0016-7037(03)00080-2
- Keith Johnson, W., Miller, L.A., Sutherland, N.E., Wong, C.S., 2005. Iron transport by mesoscale Haida eddies in the Gulf of Alaska. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 52, 933–953. doi:10.1016/j.dsr2.2004.08.017
- Klunder, M.B., Laan, P., De Baar, H.J.W., Middag, R., Neven, I., Van Ooijen, J., 2014. Dissolved Fe across the Weddell Sea and Drake Passage: impact of DFe on nutrient uptake. *Biogeosciences* 11, 651–669. doi:10.5194/bg-11-651-2014
- Klunder, M.B., Laan, P., Middag, R., de Baar, H.J.W., Bakker, K., 2012. Dissolved iron in the Arctic Ocean: Important role of hydrothermal sources, shelf input and scavenging removal. *J. Geophys. Res.* 117, C04014. doi:10.1029/2011JC007135
- Klunder, M.B., Laan, P., Middag, R., De Baar, H.J.W., van Ooijen, J.C., 2011. Dissolved iron in the Southern Ocean (Atlantic sector). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 58, 2678–2694. doi:10.1016/j.dsr2.2010.10.042
- Kohfeld, K.E., Quééré, C.L., Harrison, S.P., Anderson, R.F., 2005. Role of Marine Biology in Glacial-Interglacial CO<sub>2</sub> Cycles. *Science* 308, 74–78. doi:10.1126/science.1105375
- Konhauser, K.O., Hamade, T., Raiswell, R., Morris, R.C., Ferris, F.G., Southam, G., Canfield, D.E., 2002. Could bacteria have formed the Precambrian banded iron formations? *Geology* 30, 1079–1082. doi:10.1130/0091-7613(2002)030<1079:CBHFTP>2.0.CO;2
- Kustka, A.B., Shaked, Y., Milligan, A.J., King, D.W., Morel, F.M.M., 2005. Extracellular production of superoxide by marine diatoms: Contrasting effects on iron redox chemistry and bioavailability. *Limnology and Oceanography* 50, 1172–1180. doi:10.4319/lo.2005.50.4.1172
- Labatut, M., Lacan, F., Pradoux, C., Chmeleff, J., Radic, A., Murray, J.W., Poitrasson, F., Johansen, A.M., Thil, F., 2014. Iron sources and dissolved-particulate interactions in the seawater of the Western Equatorial Pacific, iron isotope perspectives. *Global Biogeochem. Cycles* 2014GB004928. doi:10.1002/2014GB004928
- Labatut, M., Lacan, F., Pradoux, C., Radic, A., Murray, J.W., Poitrasson, F., Johansen, A., in prep. Iron isotopic compositions of sea water and aerosols in the equatorial Pacific Ocean.
- Lacan, F., Francois, R., Ji, Y., Sherrell, R.M., 2006. Cadmium isotopic composition in the ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 5104–5118. doi:10.1016/j.gca.2006.07.036
- Lacan, F., Radic, A., Jeandel, C., Poitrasson, F., Sarthou, G., Pradoux, C., Freyrier, R., 2008. Measurement of the isotopic composition of dissolved iron in the open ocean. *Geophysical Research Letters* 35, L24610. doi:10.1029/2008GL035841
- Lacan, F., Radic, A., Labatut, M., Jeandel, C., Poitrasson, F., Sarthou, G., Pradoux, C., Chmeleff, J., Freyrier, R., 2010. High-Precision Determination of the Isotopic Composition of Dissolved Iron in Iron Depleted Seawater by Double Spike Multicollector-ICPMS. *Analytical Chemistry* 82, 7103–7111. doi:10.1021/ac1002504
- Laes, A., Blain, S., Laan, P., Ussher, S.J., Achterberg, E.P., Treguer, P., de Baar, H.J.W., 2007. Sources and transport of dissolved iron and manganese along the continental margin of the Bay of Biscay. *Biogeosciences* 4, 181–194.
- Lam, P.J., Bishop, J.K.B., Henning, C.C., Marcus, M.A., Waychunas, G.A., Fung, I.Y., 2006. Wintertime phytoplankton bloom in the subarctic Pacific supported by continental margin iron. *Global Biogeochem. Cycles* 20, GB1006. doi:10.1029/2005GB002557
- Lancelot, C., de Montety, A., Goosse, H., Becquevort, S., Schoemann, V., Pasquer, B., Vancoppenolle, M., 2009. Spatial distribution of the iron supply to phytoplankton in the Southern Ocean: a model study. *Biogeosciences* 6, 2861–2878.
- Landing, W., Lewis, B., 1991. Analysis of marine particulate and colloidal material for transition metals, in: *Marine Particles: Analysis and Characterization*.
- Lannuzel, D., Schoemann, V., de Jong, J., Chou, L., Delille, B., Becquevort, S., Tison, J.-L., 2008. Iron study during a time series in the western Weddell pack ice. *Marine Chemistry* 108, 85–95. doi:10.1016/j.marchem.2007.10.006
- Lannuzel, D., Schoemann, V., de Jong, J., Tison, J.-L., Chou, L., 2007. Distribution and biogeochemical behaviour of iron in the East Antarctic sea ice. *Marine Chemistry* 106, 18–32. doi:10.1016/j.marchem.2006.06.010

- Lefèvre, N., Watson, A.J., 1999. Modeling the geochemical cycle of iron in the oceans and its impact on atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations. *Global Biogeochem. Cycles* 13, 727–736. doi:10.1029/1999GB900034
- Le Moigne, F.A.C., Boye, M., Masson, A., Corvaisier, R., Grossteffan, E., Gueneugues, A., Pondaven, P., 2013. Description of the biogeochemical features of the subtropical southeastern Atlantic and the Southern Ocean south of South Africa during the austral summer of the International Polar Year. *Biogeosciences* 10, 281–295. doi:10.5194/bg-10-281-2013
- Levasseur, S., Frank, M., Hein, J.R., Halliday, A.N., 2004. The global variation in the iron isotope composition of marine hydrogenetic ferromanganese deposits: implications for seawater chemistry? *Earth and Planetary Science Letters* 224, 91–105. doi:10.1016/j.epsl.2004.05.010
- Liermann, L.J., Mathur, R., Wasylenki, L.E., Nuester, J., Anbar, A.D., Brantley, S.L., 2011. Extent and isotopic composition of Fe and Mo release from two Pennsylvania shales in the presence of organic ligands and bacteria. *Chemical Geology* 281, 167–180. doi:10.1016/j.chemgeo.2010.12.005
- Li, W., Huberty, J.M., Beard, B.L., Kita, N.T., Valley, J.W., Johnson, C.M., 2013. Contrasting behavior of oxygen and iron isotopes in banded iron formations revealed by in situ isotopic analysis. *Earth and Planetary Science Letters* 384, 132–143. doi:10.1016/j.epsl.2013.10.014
- Lohan, M.C., Aguilar-Islas, A.M., Franks, R.P., Bruland, K.W., 2005. Determination of iron and copper in seawater at pH 1.7 with a new commercially available chelating resin, NTA Superflow. *Analytica Chimica Acta* 530, 121–129. doi:10.1016/j.aca.2004.09.005
- Loscher, B.M., De Baar, H.J.W., De Jong, J.T.M., Veth, C., Dehairs, F., 1997. The distribution of Fe in the antarctic circumpolar current. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 44, 143–187. doi:10.1016/S0967-0645(96)00101-4
- Luther III, G.W., Wu, J., 1997. What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? — a comment. *Marine Chemistry* 57, 173–179. doi:10.1016/S0304-4203(97)00046-7
- Maldonado, M.T., Price, N.M., 1999. Utilization of iron bound to strong organic ligands by plankton communities in the subarctic Pacific Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 46, 2447–2473. doi:10.1016/S0967-0645(99)00071-5
- Malinovsky, D., Stenberg, A., Rodushkin, I., Andren, H., Ingri, J., Ohlander, B., Baxter, D.C., 2003. Performance of high resolution MC-ICP-MS for Fe isotope ratio measurements in sedimentary geological materials. *J. Anal. At. Spectrom.* 18, 687–695. doi:10.1039/B302312E
- Mansfeldt, T., Schuth, S., Häusler, W., Wagner, F., Kaufhold, S., Overesch, M., 2012. Iron oxide mineralogy and stable iron isotope composition in a Gleysol with petrogleytic properties. *J Soils Sediments* 12, 97–114. doi:10.1007/s11368-011-0402-z
- Maréchal, C.N., Télouk, P., Albarède, F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* 156, 251–273. doi:10.1016/S0009-2541(98)00191-0
- Martin, J.H., 1990. Glacial-interglacial CO<sub>2</sub> change: The Iron Hypothesis. *Paleoceanography* 5, 1–13. doi:10.1029/PA005i001p00001
- Matthews, A., Morgans-Bell, H.S., Emmanuel, S., Jenkyns, H.C., Erel, Y., Halicz, L., 2004. Controls on iron-isotope fractionation in organic-rich sediments (Kimmeridge Clay, Upper Jurassic, Southern England). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 3107–3123. doi:10.1016/j.gca.2004.01.019
- Mead, C., Herckes, P., Majestic, B.J., Anbar, A.D., 2013. Source apportionment of aerosol iron in the marine environment using iron isotope analysis. *Geophysical Research Letters* 40, 5722–5727. doi:10.1002/2013GL057713
- Measures, C.I., Vink, S., 2000. On the use of dissolved aluminum in surface waters to estimate dust deposition to the ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 14, 317–327. doi:10.1029/1999GB001188
- Mikutta, C., Wiederhold, J.G., Cirkpa, O.A., Hofstetter, T.B., Bourdon, B., Gunten, U.V., 2009. Iron isotope fractionation and atom exchange during sorption of ferrous iron to mineral surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 1795–1812. doi:10.1016/j.gca.2009.01.014
- Millero, F.J., 1998. Solubility of Fe(III) in seawater. *Earth and Planetary Science Letters* 154, 323–329. doi:10.1016/S0012-821X(97)00179-9



- Millero, F.J., Yao, W., Aicher, J., 1995. The speciation of Fe(II) and Fe(III) in natural waters. *Marine Chemistry* 50, 21–39. doi:10.1016/0304-4203(95)00024-L
- Mills, M.M., Ridame, C., Davey, M., La Roche, J., Geider, R.J., 2004. Iron and phosphorus co-limit nitrogen fixation in the eastern tropical North Atlantic. *Nature* 429, 292–294. doi:10.1038/nature02550
- Moore, C.M., Mills, M.M., Arrigo, K.R., Berman-Frank, I., Bopp, L., Boyd, P.W., Galbraith, E.D., Geider, R.J., Guieu, C., Jaccard, S.L., Jickells, T.D., La Roche, J., Lenton, T.M., Mahowald, N.M., Maranon, E., Marinov, I., Moore, J.K., Nakatsuka, T., Oschlies, A., Saito, M.A., Thingstad, T.F., Tsuda, A., Ulloa, O., 2013. Processes and patterns of oceanic nutrient limitation. *Nature Geosci* 6, 701–710.
- Moore, J.K., Braucher, O., 2008. Sedimentary and mineral dust sources of dissolved iron to the world ocean. *Biogeosciences* 5, 631–656. doi:10.5194/bg-5-631-2008
- Moore, W.S., 2010. The Effect of Submarine Groundwater Discharge on the Ocean. *Annu. Rev. Marine. Sci.* 2, 59–88. doi:10.1146/annurev-marine-120308-081019
- Morel, F.M.M., Kustka, A.B., Shaked, Y., 2008. The role of unchelated Fe in the iron nutrition of phytoplankton. *Limnology and Oceanography* 53, 400–404. doi:10.4319/lo.2008.53.1.0400
- Morel, F.M.M., Price, N.M., 2003. The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans. *Science* 300, 944–947. doi:10.1126/science.1083545
- Morozov, E.G., Demidov, A.N., Tarakanov, R.Y., Zenk, W., 2010. Abyssal Channels in the Atlantic Ocean.
- Nicolaysen, P.M., Steinnes, E., Sjobakk, T.E., 2003. Pre-concentration of selected trace elements from seawater by co-precipitation on Mg(OH). *Journal de Physique IV (Proceedings)* 107, 945–948. doi:10.1051/jp4:20030454
- Nishioka, J., Obata, H., Tsumune, D., 2013. Evidence of an extensive spread of hydrothermal dissolved iron in the Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 361, 26–33. doi:10.1016/j.epsl.2012.11.040
- Owens, J.D., Lyons, T.W., Li, X., Macleod, K.G., Gordon, G., Kuypers, M.M.M., Anbar, A., Kuhnt, W., Severmann, S., 2012. Iron isotope and trace metal records of iron cycling in the proto-North Atlantic during the Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event (OAE-2). *Paleoceanography* 27, PA3223. doi:10.1029/2012PA002328
- Percak-Dennett, E.M., Beard, B.L., Xu, H., Konishi, H., Johnson, C.M., Roden, E.E., 2011. Iron isotope fractionation during microbial dissimilatory iron oxide reduction in simulated Archean seawater. *Geobiology* 9, 205–220. doi:10.1111/j.1472-4669.2011.00277.x
- Percak-Dennett, E.M., Loizeau, J.-L., Beard, B.L., Johnson, C.M., Roden, E.E., 2013. Iron isotope geochemistry of biogenic magnetite-bearing sediments from the Bay of Vidy, Lake Geneva. *Chemical Geology* 360–361, 32–40. doi:10.1016/j.chemgeo.2013.10.008
- Piegras, D., Wasserburg, G., 1987. Rare earth element transport in the western North Atlantic inferred from Nd isotopic observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1257–1271. doi:10.1016/0016-7037(87)90217-1
- Piola, A., Gordon, A., 1989. Intermediate Waters in the Southwest South-Atlantic. *Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers* 36, 1–16. doi:10.1016/0198-0149(89)90015-0
- Pitchford, J., Brindley, J., 1999. Iron limitation, grazing pressure and oceanic high nutrient-low chlorophyll (HNLC) regions. *Journal of Plankton Research* 21, 525–547. doi:10.1093/plankt/21.3.525
- Planavsky, N., Rouxel, O.J., Bekker, A., Hofmann, A., Little, C.T.S., Lyons, T.W., 2012. Iron isotope composition of some Archean and Proterozoic iron formations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 80, 158–169. doi:10.1016/j.gca.2011.12.001
- Planchon, F., Cavagna, A.-J., Cardinal, D., Andre, L., Dehairs, F., 2013. Late summer particulate organic carbon export and twilight zone remineralisation in the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Biogeosciences* 10, 803–820. doi:10.5194/bg-10-803-2013
- Planquette, H., Sherrell, R.M., 2012. Sampling for particulate trace element determination using water sampling bottles: methodology and comparison to in situ pumps. *Limnology and Oceanography: Methods* 10, 367–388. doi:10.4319/lom.2012.10.367

- Planquette, H., Sherrell, R.M., Stammerjohn, S., Field, M.P., 2013. Particulate iron delivery to the water column of the Amundsen Sea, Antarctica. *Marine Chemistry* 153, 15–30. doi:10.1016/j.marchem.2013.04.006
- Poitrasson, F., 2006. On the iron isotope homogeneity level of the continental crust. *Chemical Geology* 235, 195–200. doi:10.1016/j.chemgeo.2006.06.010
- Poitrasson, F., Cruz Vieira, L., Seyler, P., Márcia dos Santos Pinheiro, G., Santos Mulholland, D., Bonnet, M.-P., Martinez, J.-M., Alcantara Lima, B., Resende Boaventura, G., Chmeleff, J., Dantas, E.L., Guyot, J.-L., Mancini, L., Martins Pimentel, M., Ventura Santos, R., Sondag, F., Vauchel, P., 2014. Iron isotope composition of the bulk waters and sediments from the Amazon River Basin. *Chemical Geology* 377, 1–11. doi:10.1016/j.chemgeo.2014.03.019
- Poitrasson, F., Delpéch, G., Grégoire, M., 2013. On the iron isotope heterogeneity of lithospheric mantle xenoliths: implications for mantle metasomatism, the origin of basalts and the iron isotope composition of the Earth. *Contrib Mineral Petrol* 165, 1243–1258. doi:10.1007/s00410-013-0856-7
- Poitrasson, F., Freydier, R., 2005. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS. *Chemical Geology* 222, 132–147. doi:10.1016/j.chemgeo.2005.07.005
- Poitrasson, F., Halliday, A.N., Lee, D.-C., Levasseur, S., Teutsch, N., 2004. Iron isotope differences between Earth, Moon, Mars and Vesta as possible records of contrasted accretion mechanisms. *Earth and Planetary Science Letters* 223, 253–266. doi:10.1016/j.epsl.2004.04.032
- Poitrasson, F., Viers, J., Martin, F., Braun, J.-J., 2008. Limited iron isotope variations in recent lateritic soils from Nsimi, Cameroon: Implications for the global Fe geochemical cycle. *Chemical Geology* 253, 54–63. doi:10.1016/j.chemgeo.2008.04.011
- Pollard, R.T., Salter, I., Sanders, R.J., Lucas, M.I., Moore, C.M., Mills, R.A., Statham, P.J., Allen, J.T., Baker, A.R., Bakker, D.C.E., Charette, M.A., Fielding, S., Fones, G.R., French, M., Hickman, A.E., Holland, R.J., Hughes, J.A., Jickells, T.D., Lampitt, R.S., Morris, P.J., Nedelec, F.H., Nielsdottir, M., Planquette, H., Popova, E.E., Poulton, A.J., Read, J.F., Seeyave, S., Smith, T., Stinchcombe, M., Taylor, S., Thomalla, S., Venables, H.J., Williamson, R., Zubkov, M.V., 2009. Southern Ocean deep-water carbon export enhanced by natural iron fertilization. *Nature* 457, 577–580. doi:10.1038/nature07716
- Radic, A., 2011. Les isotopes du fer dans l'eau de mer : un nouveau traceur de la biogéochimie océanique. Université Paul Sabatier (Toulouse III).
- Radic, A., Lacan, F., Murray, J.W., 2011. Iron isotopes in the seawater of the equatorial Pacific Ocean: New constraints for the oceanic iron cycle. *Earth and Planetary Science Letters* 306, 1–10. doi:10.1016/j.epsl.2011.03.015
- Raiswell, R., Benning, L., Tranter, M., Tulaczyk, S., 2008. Bioavailable iron in the Southern Ocean: the significance of the iceberg conveyor belt. *Geochemical Transactions* 9, 7.
- Rose, A.L., Waite, T.D., 2002. Kinetic Model for Fe(II) Oxidation in Seawater in the Absence and Presence of Natural Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 36, 433–444. doi:10.1021/es0109242
- Rouxel, O., Glazer, B., Baconnais, I., Chever, F., Germain, Y., Ponzereva, E., Toner, B.M., Edwards, K.J., 2014. Biogeochemical Cycling of Iron Isotopes at Loihi Seamount. SFIsoTRACE 2014, Plouzané, France.
- Rouxel, O.J., 2005. Iron Isotope Constraints on the Archean and Paleoproterozoic Ocean Redox State. *Science* 307, 1088–1091. doi:10.1126/science.1105692
- Rouxel, O., Shanks III, W.C., Bach, W., Edwards, K.J., 2008a. Integrated Fe- and S-isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific Rise 9–10°N. *Chemical Geology* 252, 214–227. doi:10.1016/j.chemgeo.2008.03.009
- Rouxel, O., Sholkovitz, E., Charette, M., Edwards, K.J., 2008b. Iron isotope fractionation in subterranean estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 3413–3430. doi:10.1016/j.gca.2008.05.001
- Roy-Barman, M., Marchandise, S., Thil, F., Bordier, L., Ayrault, S., Garcia-Solsana, E., Jeandel, C., 2013. Distribution of <sup>230</sup>Th and <sup>232</sup>Th along the Bonus GoodHope section in the SouthEast Atlantic Ocean. Presented at the Goldschmidt Conference, Florence, Italia.

- Roy, M., Rouxel, O., Martin, J.B., Cable, J.E., 2012. Iron isotope fractionation in a sulfide-bearing subterranean estuary and its potential influence on oceanic Fe isotope flux. *Chemical Geology* 300–301, 133–142. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.01.022
- Rue, E.L., Bruland, K.W., 1997. The role of organic complexation on ambient iron chemistry in the equatorial Pacific Ocean and the response of a mesoscale iron addition experiment. *Limnology and oceanography* 42, 901–910.
- Rue, E.L., Bruland, K.W., 1995. Complexation of iron(III) by natural organic ligands in the Central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration/adsorptive cathodic stripping voltammetric method. *Marine Chemistry* 50, 117–138. doi:10.1016/0304-4203(95)00031-L
- Russell, W.A., Papanastassiou, D.A., Tombrello, T.A., 1978. Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 1075–1090. doi:10.1016/0016-7037(78)90105-9
- Saito, M.A., Noble, A.E., Tagliabue, A., Goepfert, T.J., Lamborg, C.H., Jenkins, W.J., 2013. Slow-spreading submarine ridges in the South Atlantic as a significant oceanic iron source. *Nature Geosci* 6, 775–779.
- Saito, M.A., Schneider, D.L., 2006. Examination of precipitation chemistry and improvements in precision using the Mg(OH)<sub>2</sub> preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method for high-throughput analysis of open-ocean Fe and Mn in seawater. *Analytica Chimica Acta* 565, 222–233. doi:10.1016/j.aca.2006.02.028
- Salmon, T.P., Rose, A.L., Neilan, B.A., Waite, T.D., 2006. The FeL model of iron acquisition: Nondissociative reduction of ferric complexes in the marine environment. *Limnology and Oceanography* 51, 1744–1754. doi:10.4319/lo.2006.51.4.1744
- Sarthou, G., Baker, A.R., Blain, S., Achterberg, E.P., Boye, M., Bowie, A.R., Croot, P., Laan, P., de Baar, H.J.W., Jickells, T.D., Worsfold, P.J., 2003. Atmospheric iron deposition and sea-surface dissolved iron concentrations in the eastern Atlantic Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 50, 1339–1352. doi:10.1016/S0967-0637(03)00126-2
- Sarthou, G., Bucciarelli, E., Chever, F., Hansard, S.P., Gonzalez-Davila, M., Santana-Casiano, J.M., Planchon, F., Speich, S., 2011. Labile Fe(II) concentrations in the Atlantic sector of the Southern Ocean along a transect from the subtropical domain to the Weddell Sea Gyre. *Biogeosciences* 8, 2461–2479. doi:10.5194/bg-8-2461-2011
- Sarthou, G., Vincent, D., Christaki, U., Obernosterer, I., Timmermans, K.R., Brussaard, C.P.D., 2008. The fate of biogenic iron during a phytoplankton bloom induced by natural fertilisation: Impact of copepod grazing. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 55, 734–751. doi:10.1016/j.dsr2.2007.12.033
- Schlitzer, R., 2009. Ocean Data View.
- Schoenberg, R., von Blanckenburg, F., 2005. An assessment of the accuracy of stable Fe isotope ratio measurements on samples with organic and inorganic matrices by high-resolution multicollector ICP-MS. *International Journal of Mass Spectrometry* 242, 257–272. doi:10.1016/j.ijms.2004.11.025
- Scholz, F., McManus, J., Mix, A.C., Hensen, C., Schneider, R.R., 2014. The impact of ocean deoxygenation on iron release from continental margin sediments. *Nature Geosci* 7, 433–437.
- Sedwick, P.N., Edwards, P.R., Mackey, D.J., Griffiths, F.B., Parslow, J.S., 1997. Iron and manganese in surface waters of the Australian subantarctic region. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 44, 1239–1253. doi:10.1016/S0967-0637(97)00021-6
- Severmann, S., Johnson, C.M., Beard, B.L., German, C.R., Edmonds, H.N., Chiba, H., Green, D.R.H., 2004. The effect of plume processes on the Fe isotope composition of hydrothermally derived Fe in the deep ocean as inferred from the Rainbow vent site, Mid-Atlantic Ridge, 36°14'N. *Earth and Planetary Science Letters* 225, 63–76. doi:10.1016/j.epsl.2004.06.001
- Severmann, S., Johnson, C.M., Beard, B.L., McManus, J., 2006. The effect of early diagenesis on the Fe isotope compositions of porewaters and authigenic minerals in continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 2006–2022. doi:10.1016/j.gca.2006.01.007
- Severmann, S., McManus, J., Berelson, W.M., Hammond, D.E., 2010. The continental shelf benthic iron flux and its isotope composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 3984–4004. doi:10.1016/j.gca.2010.04.022

- Shaked, Y., Kustka, A.B., Morel, F.M.M., Erel, Y., 2004. Simultaneous determination of iron reduction and uptake by phytoplankton. *Limnology and Oceanography: Methods* 2, 137–145. doi:10.4319/lom.2004.2.137
- Sharma, M., Polizzotto, M., Anbar, A.D., 2001. Iron isotopes in hot springs along the Juan de Fuca Ridge. *Earth and Planetary Science Letters* 194, 39–51. doi:10.1016/S0012-821X(01)00538-6
- Siebert, C., Nägler, T.F., Kramers, J.D., 2001. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2, 1032. doi:10.1029/2000GC000124
- Smetacek, V., Klaas, C., Strass, V.H., Assmy, P., Montresor, M., Cisewski, B., Savoye, N., Webb, A., d'Ovidio, F., Arrieta, J.M., Bathmann, U., Bellerby, R., Berg, G.M., Croot, P., Gonzalez, S., Henjes, J., Herndl, G.J., Hoffmann, L.J., Leach, H., Losch, M., Mills, M.M., Neill, C., Peeken, I., Rottgers, R., Sachs, O., Sauter, E., Schmidt, M.M., Schwarz, J., Terbruggen, A., Wolf-Gladrow, D., 2012. Deep carbon export from a Southern Ocean iron-fertilized diatom bloom. *Nature* 487, 313–319. doi:10.1038/nature11229
- Smith, K.L., Robison, B.H., Helly, J.J., Kaufmann, R.S., Ruhl, H.A., Shaw, T.J., Twining, B.S., Vernet, M., 2007. Free-drifting icebergs: Hot spots of chemical and biological enrichment in the Weddell Sea. *Science* 317, 478–482. doi:10.1126/science.1142834
- Song, L., Liu, C.-Q., Wang, Z.-L., Zhu, X., Teng, Y., Liang, L., Tang, S., Li, J., 2011. Iron isotope fractionation during biogeochemical cycle: Information from suspended particulate matter (SPM) in Aha Lake and its tributaries, Guizhou, China. *Chemical Geology* 280, 170–179. doi:10.1016/j.chemgeo.2010.11.006
- Srinivas, B., Sarin, M.M., Sarma, V.V.S.S., 2015. Atmospheric outflow of nutrients to the Bay of Bengal: Impact of anthropogenic sources. *Journal of Marine Systems* 141, 34–44. doi:10.1016/j.jmarsys.2014.07.008
- Staubwasser, M., Schoenberg, R., von Blanckenburg, F., Krüger, S., Pohl, C., 2013. Isotope fractionation between dissolved and suspended particulate Fe in the oxic and anoxic water column of the Baltic Sea. *Biogeosciences* 10, 233–245. doi:10.5194/bg-10-233-2013
- Steinboefel, G., Horn, I., von Blanckenburg, F., 2009. Matrix-independent Fe isotope ratio determination in silicates using UV femtosecond laser ablation. *Chemical Geology* 268, 67–73. doi:10.1016/j.chemgeo.2009.07.010
- Strelow, F.W.E., 1980. Improved separation of iron from copper and other elements by anion-exchange chromatography on a 4% cross-linked resin with high concentrations of hydrochloric acid. *Talanta* 27, 727–732. doi:10.1016/0039-9140(80)80166-4
- Sunda, W., 2001. Bioavailability and Bioaccumulation of Iron in the Sea, in: *The Biogeochemistry of Iron in Seawater*. John Wiley & Sons Ltd., pp. 41–84.
- Sunda, W.G., 2010. Iron and the Carbon Pump. *Science* 327, 654–655. doi:10.1126/science.1186151
- Sunda, W.G., Huntsman, S.A., 1995. Iron uptake and growth limitation in oceanic and coastal phytoplankton. *Marine Chemistry* 50, 189–206. doi:10.1016/0304-4203(95)00035-P
- Tachikawa, K., 1997. Apport des concentrations de terres rares et des compositions isotopiques de néodyme à l'étude de processus dans la colonne d'eau: cas de l'Atlantique Tropical Nord-Est (sites EUMELI) [WWW Document]. URL [http://books.google.fr/books/about/Apport\\_des\\_concentrations\\_de\\_terres\\_rare.html?id=cg2YtgAACAAJ&redir\\_esc=y](http://books.google.fr/books/about/Apport_des_concentrations_de_terres_rare.html?id=cg2YtgAACAAJ&redir_esc=y) (accessed 8.19.14).
- Tagliabue, A., Bopp, L., Aumont, O., 2009. Evaluating the importance of atmospheric and sedimentary iron sources to Southern Ocean biogeochemistry. *Geophysical Research Letters* 36, L13601. doi:10.1029/2009GL038914
- Tagliabue, A., Bopp, L., Dutay, J.-C., Bowie, A.R., Chever, F., Jean-Baptiste, P., Bucciarelli, E., Lannuzel, D., Remenyi, T., Sarthou, G., Aumont, O., Gehlen, M., Jeandel, C., 2010. Hydrothermal contribution to the oceanic dissolved iron inventory. *Nature Geosci* 3, 252–256. doi:10.1038/ngeo818
- Tagliabue, A., Mtshali, T., Aumont, O., Bowie, A.R., Klunder, M.B., Roychoudhury, A.N., Swart, S., 2012. A global compilation of dissolved iron measurements: focus on distributions and processes in the Southern Ocean. *Biogeosciences* 9, 2333–2349. doi:10.5194/bg-9-2333-2012

- Taylor, P.D.P., Maeck, R., De Bièvre, P., 1992. Determination of the absolute isotopic composition and Atomic Weight of a reference sample of natural iron. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 121, 111–125. doi:10.1016/0168-1176(92)80075-C
- Taylor, P.D.P., Maeck, R., Hendrickx, F., De Bièvre, P., 1993. The gravimetric preparation of synthetic mixtures of iron isotopes. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 128, 91–97. doi:10.1016/0168-1176(93)87018-N
- Taylor, S.R., 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28, 1273–1285. doi:10.1016/0016-7037(64)90129-2
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics* 33, 241–265. doi:10.1029/95RG00262
- Telus, M., Dauphas, N., Moynier, F., Tissot, F.L.H., Teng, F.-Z., Nabelek, P.I., Craddock, P.R., Groat, L.A., 2012. Iron, zinc, magnesium and uranium isotopic fractionation during continental crust differentiation: The tale from migmatites, granitoids, and pegmatites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 97, 247–265. doi:10.1016/j.gca.2012.08.024
- Teng, F.-Z., Dauphas, N., Huang, S., Marty, B., 2013. Iron isotopic systematics of oceanic basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 107, 12–26. doi:10.1016/j.gca.2012.12.027
- Teutsch, N., Schmid, M., Müller, B., Halliday, A.N., Bürgmann, H., Wehrli, B., 2009. Large iron isotope fractionation at the oxic–anoxic boundary in Lake Nyos. *Earth and Planetary Science Letters* 285, 52–60. doi:10.1016/j.epsl.2009.05.044
- Teutsch, N., von Gunten, U., Porcelli, D., Cirpka, O.A., Halliday, A.N., 2005. Adsorption as a cause for iron isotope fractionation in reduced groundwater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 4175–4185. doi:10.1016/j.gca.2005.04.007
- Thompson, A., Ruiz, J., Chadwick, O.A., Titus, M., Chorover, J., 2007. Rayleigh fractionation of iron isotopes during pedogenesis along a climate sequence of Hawaiian basalt. *Chemical Geology* 238, 72–83. doi:10.1016/j.chemgeo.2006.11.005
- Tsikos, H., Matthews, A., Erel, Y., Moore, J.M., 2010. Iron isotopes constrain biogeochemical redox cycling of iron and manganese in a Palaeoproterozoic stratified basin. *Earth and Planetary Science Letters* 298, 125–134. doi:10.1016/j.epsl.2010.07.032
- Tsuda, A., Takeda, S., Saito, H., Nishioka, J., Nojiri, Y., Kudo, I., Kiyosawa, H., Shiimoto, A., Imai, K., Ono, T., Shimamoto, A., Tsumune, D., Yoshimura, T., Aono, T., Hinuma, A., Kinugasa, M., Suzuki, K., Sohrin, Y., Noiri, Y., Tani, H., Deguchi, Y., Tsurushima, N., Ogawa, H., Fukami, K., Kuma, K., Saino, T., 2003. A Mesoscale Iron Enrichment in the Western Subarctic Pacific Induces a Large Centric Diatom Bloom. *Science* 300, 958–961. doi:10.1126/science.1082000
- Voelker, B.M., Sedlak, D.L., 1995. Iron reduction by photoproduct superoxide in seawater. *Marine Chemistry* 50, 93–102. doi:10.1016/0304-4203(95)00029-Q
- Waeles, M., Baker, A.R., Jickells, T., Hoogewerff, J., 2007. Global dust teleconnections: aerosol iron solubility and stable isotope composition. *Environmental Chemistry* 4, 233–237.
- Wandersman, C., Deleplaire, P., 2004. BACTERIAL IRON SOURCES: From Siderophores to Hemophores. *Annu. Rev. Microbiol.* 58, 611–647. doi:10.1146/annurev.micro.58.030603.123811
- Watson, A.J., Bakker, D.C.E., Ridgwell, A.J., Boyd, P.W., Law, C.S., 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. doi:10.1038/35037561
- Welch, S.A., Beard, B.L., Johnson, C.M., Braterman, P.S., 2003. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 4231–4250. doi:10.1016/S0016-7037(03)00266-7
- Wells, M., Mayer, L., 1991. The photoconversion of colloidal iron oxyhydroxides in seawater. *Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers* 38, 1379–1395. doi:10.1016/0198-0149(91)90012-5
- Weyer, S., Schwieters, J., 2003. High precision Fe isotope measurements with high mass resolution MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry* 226, 355–368. doi:10.1016/S1387-3806(03)00078-2

- Whitworth, T., Nowlin, W., 1987. Water masses and currents of the Southern-Ocean at the Greenwich meridian. *Journal of Geophysical Research-Oceans* 92, 6462–6476. doi:10.1029/JC092iC06p06462
- Wiederhold, J.G., Kraemer, S.M., Teutsch, N., Borer, P.M., Halliday, A.N., Kretzschmar, R., 2006. Iron isotope fractionation during proton-promoted, ligand-controlled, and reductive dissolution of Goethite. *Environ Sci Technol* 40, 3787–3793.
- Wiederhold, J.G., Teutsch, N., Kraemer, S.M., Halliday, A.N., Kretzschmar, R., 2007. Iron isotope fractionation in oxic soils by mineral weathering and podzolization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 5821–5833. doi:10.1016/j.gca.2007.07.023
- Williams, H.M., Nielsen, S.G., Renac, C., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., McCammon, C.A., Pearson, N., Viljoen, F., Alt, J.C., Halliday, A.N., 2009. Fractionation of oxygen and iron isotopes by partial melting processes: Implications for the interpretation of stable isotope signatures in mafic rocks. *Earth and Planetary Science Letters* 283, 156–166. doi:10.1016/j.epsl.2009.04.011
- Williams, H., Peslier, A., Mccammon, C., Halliday, A., Levasseur, S., Teutsch, N., Burg, J., 2005. Systematic iron isotope variations in mantle rocks and minerals: The effects of partial melting and oxygen fugacity. *Earth and Planetary Science Letters* 235, 435–452. doi:10.1016/j.epsl.2005.04.020
- Wu, J., 2007. Determination of picomolar iron in seawater by double Mg(OH)<sub>2</sub> precipitation isotope dilution high-resolution ICPMS. *Marine Chemistry* 103, 370–381. doi:10.1016/j.marchem.2006.10.006
- Wu, J., Boyle, E., 2002. Iron in the Sargasso Sea: Implications for the processes controlling dissolved Fe distribution in the ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 16, 1086. doi:10.1029/2001GB001453
- Wu, J., Boyle, E.A., 1998. Determination of iron in seawater by high-resolution isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after Mg(OH)<sub>2</sub> coprecipitation. *Analytica Chimica Acta* 367, 183–191. doi:10.1016/S0003-2670(98)00145-7
- Wu, J., Boyle, E.A., 1997. Low Blank Preconcentration Technique for the Determination of Lead, Copper, and Cadmium in Small-Volume Seawater Samples by Isotope Dilution ICPMS. *Anal Chem* 69, 2464–2470. doi:10.1021/ac961204u
- Wu, J., Boyle, E., Sunda, W., Wen, L.-S., 2001. Soluble and Colloidal Iron in the Oligotrophic North Atlantic and North Pacific. *Science* 293, 847–849. doi:10.1126/science.1059251
- Wu, J., Luther III, G.W., 1996. Spatial and temporal distribution of iron in the surface water of the northwestern Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 2729–2741. doi:10.1016/0016-7037(96)00135-4
- Wu, L., Beard, B.L., Roden, E.E., Johnson, C.M., 2011. Stable Iron Isotope Fractionation Between Aqueous Fe(II) and Hydrous Ferric Oxide. *Environ. Sci. Technol.* 45, 1847–1852. doi:10.1021/es103171x
- Yamaguchi, K.E., Johnson, C.M., Beard, B.L., Ohmoto, H., 2005. Biogeochemical cycling of iron in the Archean–Paleoproterozoic Earth: Constraints from iron isotope variations in sedimentary rocks from the Kaapvaal and Pilbara Cratons. *Chemical Geology* 218, 135–169. doi:10.1016/j.chemgeo.2005.01.020
- Yesavage, T., Fantle, M.S., Vervoort, J., Mathur, R., Jin, L., Liermann, L.J., Brantley, S.L., 2012. Fe cycling in the Shale Hills Critical Zone Observatory, Pennsylvania: An analysis of biogeochemical weathering and Fe isotope fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 99, 18–38. doi:10.1016/j.gca.2012.09.029
- Zhu, X., 2000. Secular Variation of Iron Isotopes in North Atlantic Deep Water. *Science* 287, 2000–2002. doi:10.1126/science.287.5460.2000



## **ANNEXES**

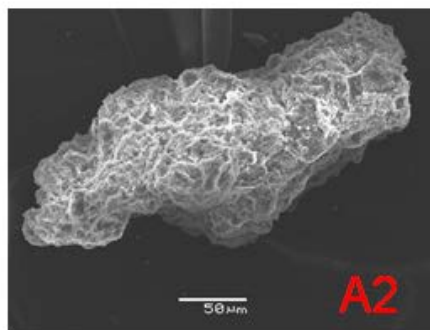
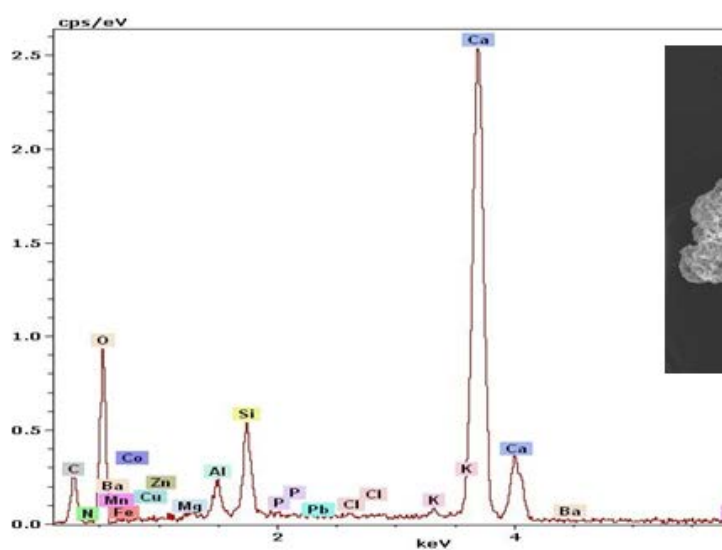
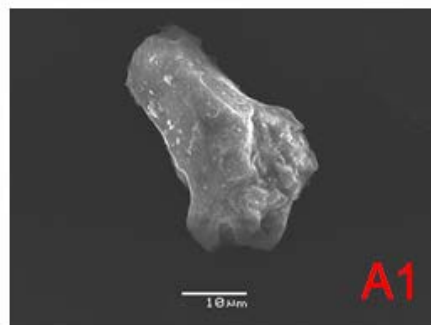
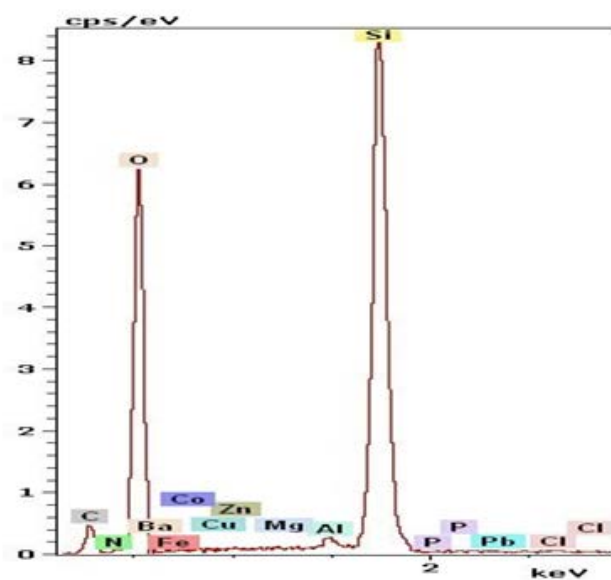
ANNEXE 1 : Photographies et spectres des filtres observés au Microscope Electronique à Balayage (MEB) .....	185
ANNEXE 2 : Éluions fractionnées sur colonne AG MP-1 .....	190
ANNEXE 3 : Concentrations en Aluminium particulaire et en Titane particulaire .....	191
ANNEXE 4 : Calculs des fractions lithogénique de fer particulaire par l'aluminium et le titane particulaire .....	192

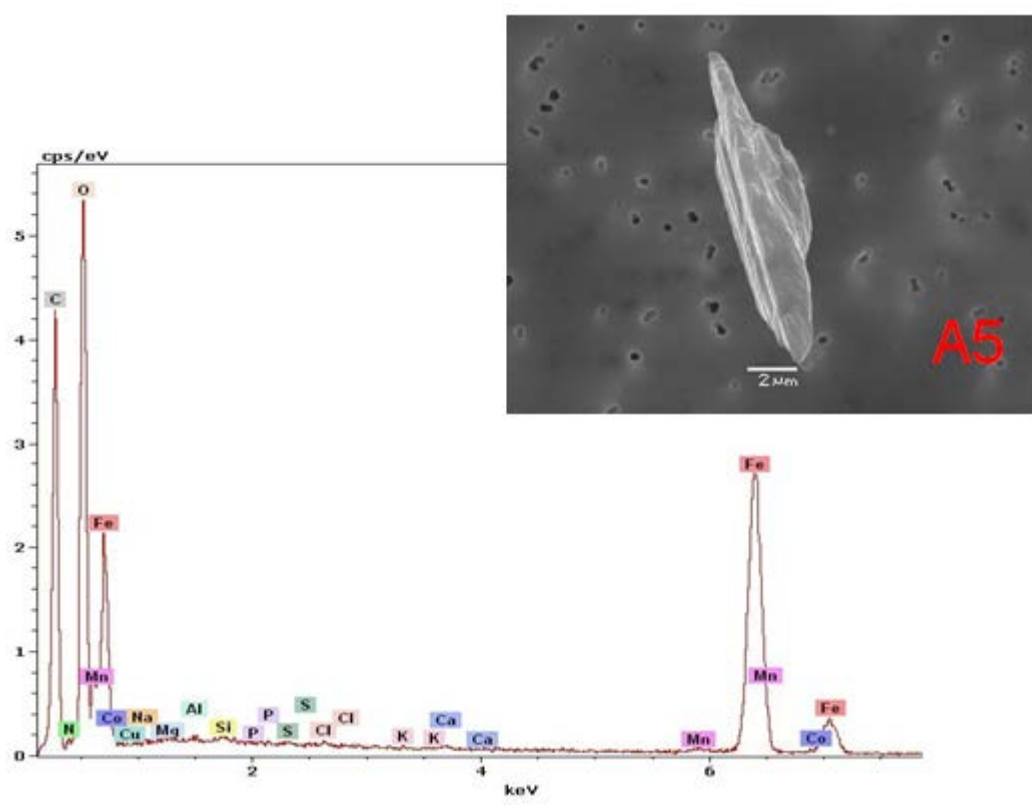
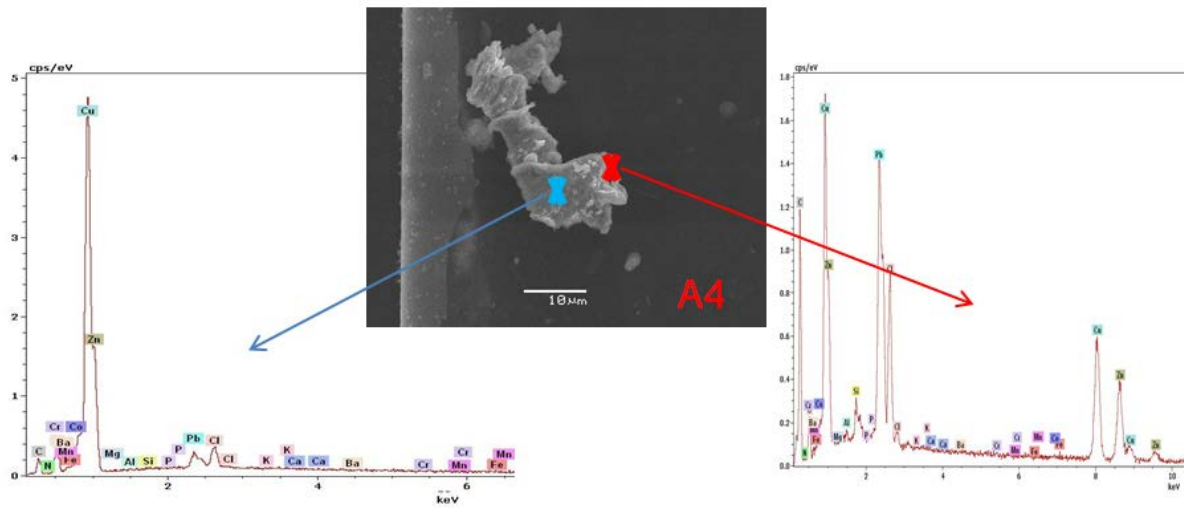




## ANNEXE 1 : Photographies et spectres des filtres observés au Microscope Electronique à Balayage (MEB)

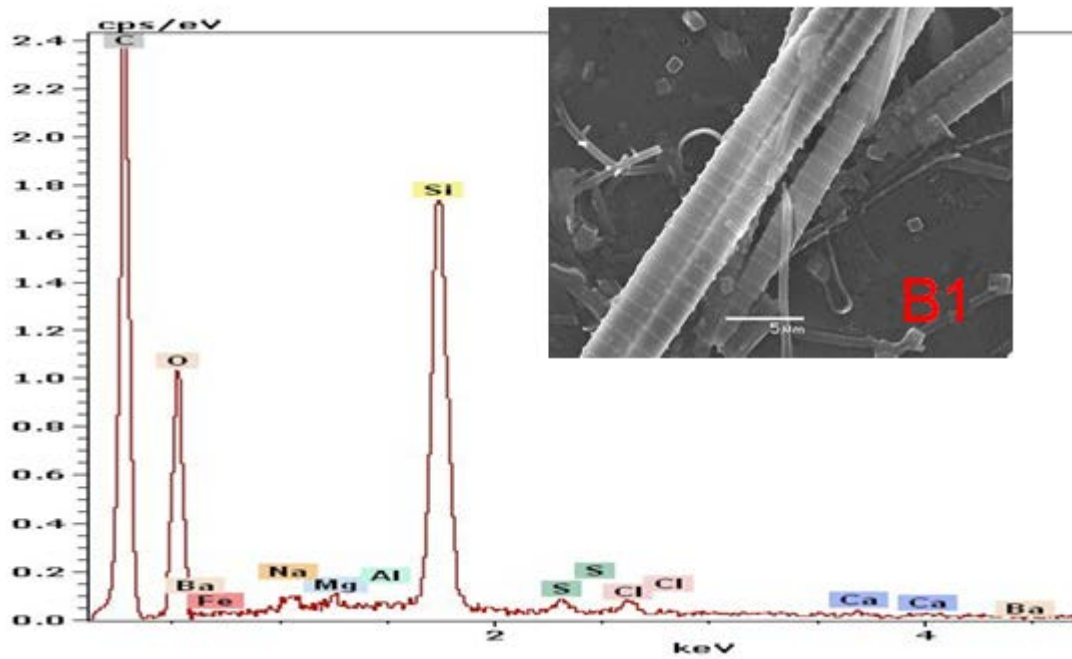
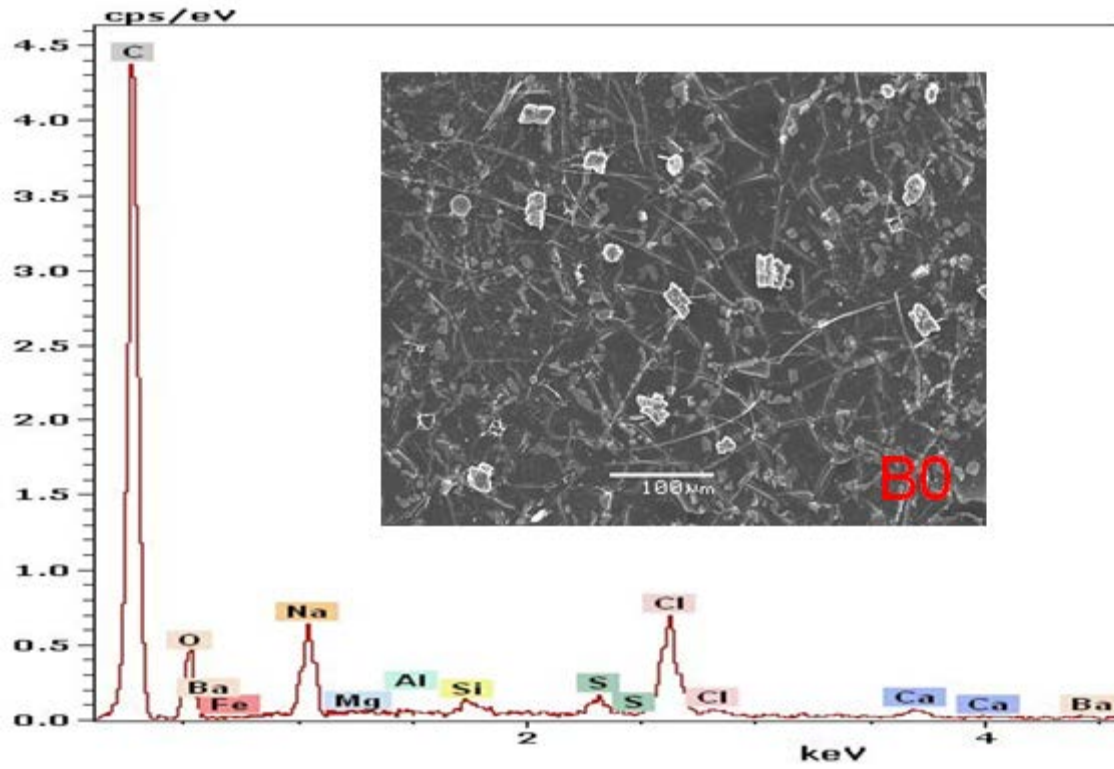
- Filtre de la station S1 à 2700m :





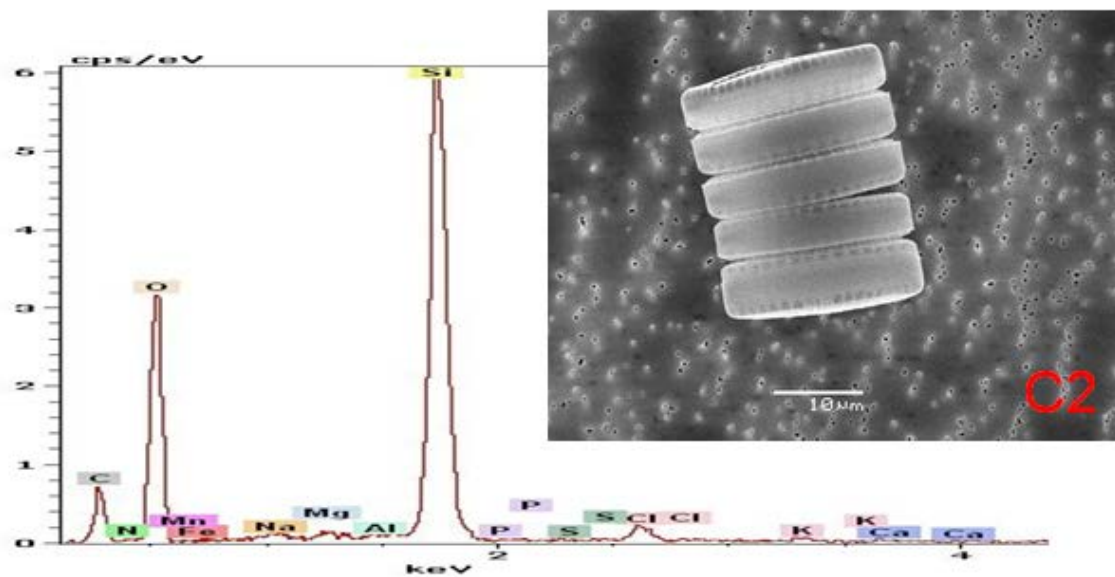
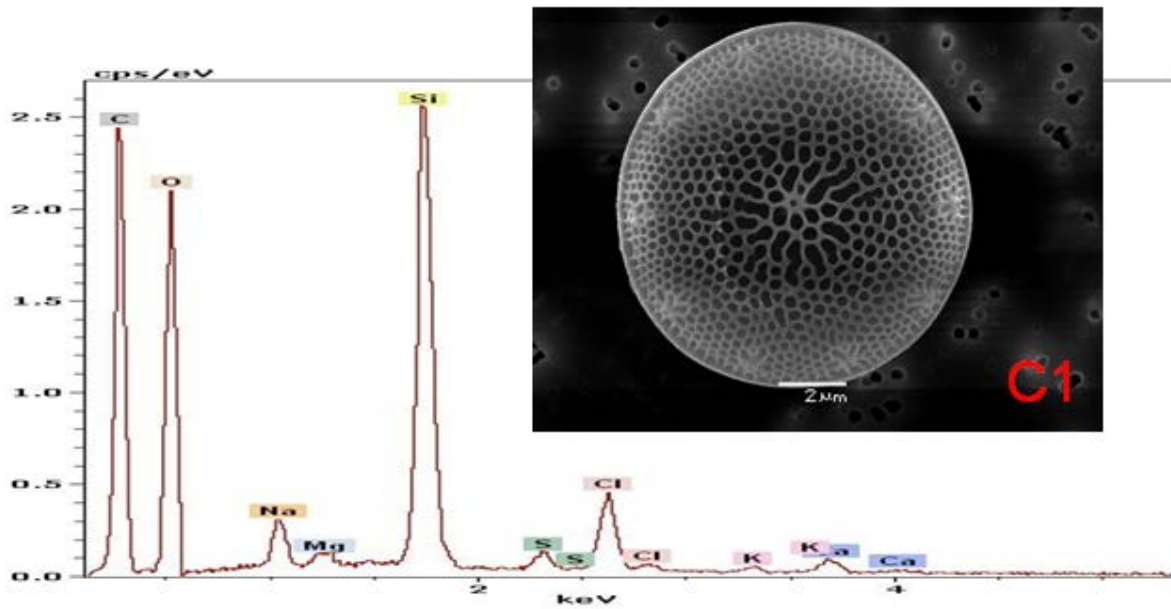
NB: Pas de spectre disponible sur l'ensemble du filtre, ni pour les photographies A3 et A6. Sur le filtre A4, le spectre de gauche correspond à l'analyse de la croix bleue sur la photo, et le spectre de droite à la croix rouge.

- Filtre de la station S1 à 29m :

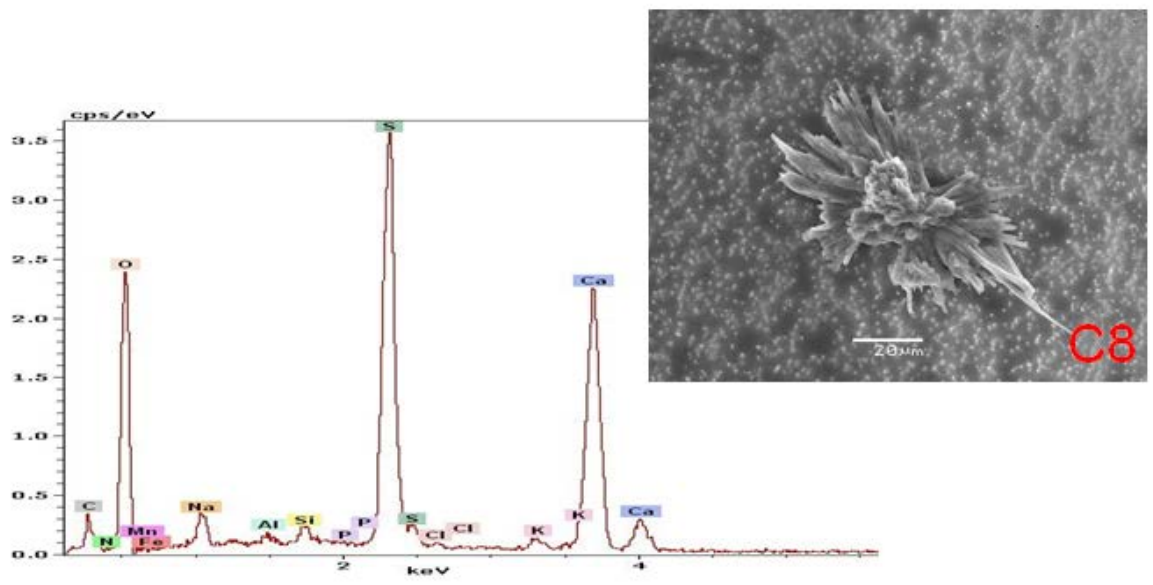
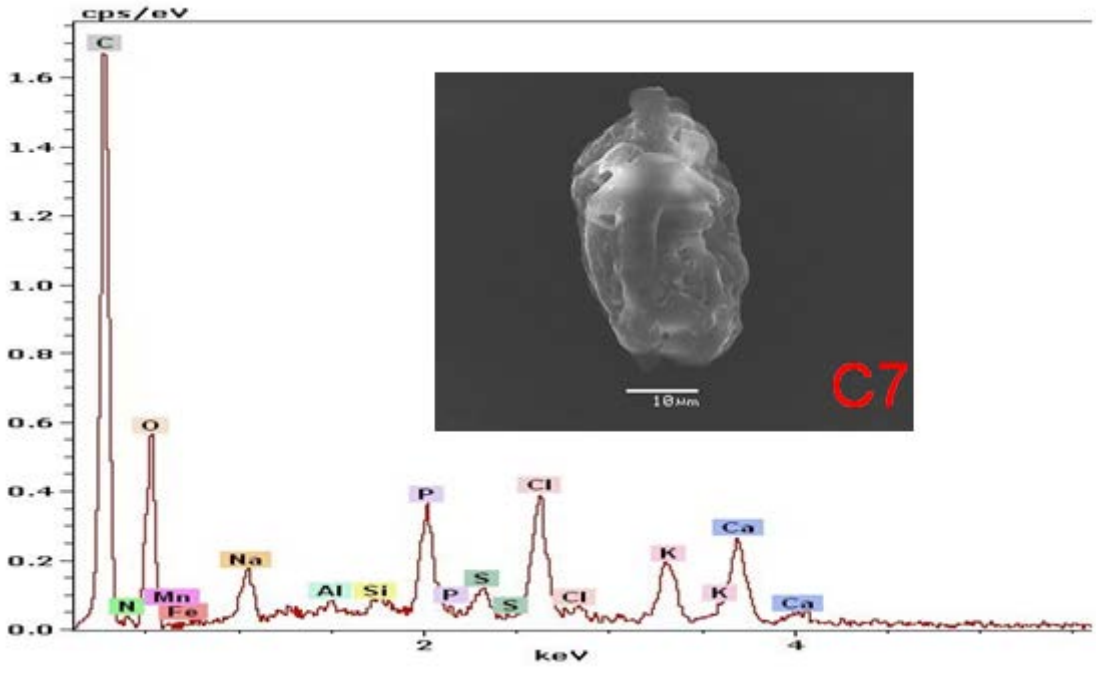


NB : Pour les photographies B2-B3-B4-B5 et B6, le spectre est identique à B1. Pas de spectre disponible pour la photographie B7

-  Filtre de la station S3 à 40m :



NB : Pour les photographies C3 et C4, les spectres sont identiques à C1 et C2. Pas de spectre disponible pour les photographies C5 et C6.



## ANNEXE 2 : Éluions fractionnées sur colonne AG MP-1

Rendements obtenus sur chaque fraction d'éluion (en %) pour chaque élément chimique considéré

Test AG MP-1	Fractions matrice cumulées: matrice chargée							Fraction fer	TOTAL
Fraction d'éluion	Fraction 1	Fraction 2	Fraction 3	Fraction 4	Fraction 5	Fraction 6	Fraction 7	Fraction fer	
Volume (mL)	0.44	0.34	0.28	0.28	0.31	0.31	0.86	0.940	
Volume cumulé (mL)	0.44	0.77	1.05	1.34	1.65	1.96	2.81	0.940	
B									0%
Mg	92%	95%	96%	96%	96%	96%	96%	0.057%	96%
Cu	11%	18%	44%	75%	91%	96%	98%	0.535%	98%
Na	90%	93%	93%	93%	93%	93%	93%	0.070%	93%
Pb	72%	98%	101%	101%	101%	101%	102%	0.084%	102%
Se									0%
Zr	91%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	0.073%	95%
Si		0.38%	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%		0%
Hf	93%	96%	97%	97%	97%	97%	97%	0.347%	97%
Ta								6.4%	6%
P	86%	95%	96%	96%	96%	96%	96%	0.279%	96%
K	107%	110%	110%	110%	110%	110%	110%		110%
Ca	92%	95%	96%	96%	96%	96%	96%		96%
Ca	89%	93%	93%	93%	93%	93%	93%	0.057%	94%
Ti	105%	109%	110%	110%	110%	110%	110%	1.198%	111%
V	89%	93%	93%	93%	93%	93%	93%		93%
Cr	95%	99%	99%	99%	99%	99%	99%		99%
Mn	95%	99%	100%	100%	100%	100%	100%	0.078%	100%
Co	25%	84%	94%	95%	96%	96%	96%	0.067%	96%
Ni	106%	109%	109%	109%	109%	109%	109%		109%
Ge									
As									
Rb	92%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	0.046%	95%
Sr	88%	91%	92%	92%	92%	92%	92%	0.053%	92%
Nb				0.86%	1.70%	3.47%	12%		12%
Ag	80%	123%	127%	128%	128%	129%	129%	0.218%	129%
Cs	91%	94%	94%	94%	94%	94%	94%		94%
Ba	85%	85%	85%	85%	85%	85%	85%		85%
Ba	87%	87%	87%	87%	87%	87%	87%		87%
Terres rares	97%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	0.056%	100%
Th	174%	178%	178%	178%	178%	178%	178%		178%
Al	89%	92%	93%	93%	93%	93%	93%	0.014%	93%
Fe	0.44%	0.85%	1.13%	1.13%	1.14%	1.14%	1.14%	84%	85%
U								92%	92%
Ga								89%	89%
Sb		0.80%	1.34%	1.88%	2.62%	3.38%	5.15%	18%	23%
In									
Zn	11%	17%	19%	19%	19%	19%	19%	0.062%	19%
Mo								11%	11%
Sn	4%	6%	8%	8%	8%	8%	8%	1.205%	9%
Cd									
Sn	4%	7%	8%	8%	8%	8%	8%	1.081%	9%
Tl									
W									

ANNEXE 3 : Concentrations en Aluminium particulaire et en Titane  
particulaire

	Profondeur (m)	[PAI] (nmol/L)	[PTi] (nmol/L)
Station S1	31	1.21	0.020
	51	0.91	0.023
	102	1.58	0.033
	203	5.56	0.166
	407	3.99	0.096
	763	6.74	0.167
	1271	6.56	0.156
	2797	5.65	0.147
	4068	18.03	0.343
Station S2	43.5	0.46	n.d
	62.5	0.36	0.011
	92	1.29	0.023
	127	0.73	0.020
	199	1.58	0.039
	399	0.94	0.021
	619	1.81	0.037
	1468	2.72	0.072
	2930	3.35	0.078
	4018	6.84	n.d
Station S3	28	0.23	0.021
	53.5	0.37	0.009
	101	n.d	0.010
	152	0.34	0.013
	253	0.62	0.017
	504	1.04	0.025
	1088	1.69	0.037
	2034	2.06	0.039
	2040	2.09	0.037
	4068	4.84	0.083

	Profondeur (m)	[PAI] (nmol/L)	[PTi] (nmol/L)
Station S4	56.5	0.24	0.019
	130	0.25	0.011
	173	0.24	0.015
	275	0.38	0.024
	428	0.36	0.019
	433	0.40	0.013
	764	0.54	0.016
	1150	0.76	0.029
	1671	0.85	0.038
	2488	1.69	n.d
Station S5	31	0.26	0.010
	82	0.29	0.014
	143	0.64	0.025
	205	0.98	0.026
	409	1.73	0.046
	717	1.52	0.042
	1228	2.24	0.054
	2150	1.93	0.053
	3051	2.26	0.069
	3916	2.19	0.080



ANNEXE 4 : Calculs des fractions lithogénique de fer particulière par l'aluminium et le titane particulière

	Profondeur (m)	PFe <sub>litho</sub> par PAI (%)	PFe <sub>litho</sub> par PTi (%)
<b>Station S1</b>	<b>31</b>	<b>53%</b>	<b>41%</b>
	51	20%	24%
	102	32%	32%
	203	52%	74%
	407	64%	73%
	763	74%	87%
	1271	77%	88%
	2797	78%	96%
	4068	92%	84%
<b>Station S2</b>	<b>43.5</b>	<b>34%</b>	<b>n.d</b>
	62.5	40%	59%
	92	101%	83%
	127	43%	56%
	199	60%	70%
	399	60%	65%
	619	74%	72%
	1468	64%	80%
	2930	96%	106%
	4018	79%	n.d
<b>Station S3</b>	<b>28</b>	<b>8%</b>	<b>37%</b>
	53.5	38%	46%
	101	n.d	75%
	152	33%	59%
	253	48%	62%
	504	45%	52%
	1088	65%	68%
	2034	65%	59%
	2040	66%	56%
	4068	93%	76%

	Profondeur (m)	PFe <sub>litho</sub> par PAI (%)	PFe <sub>litho</sub> par PTi (%)
<b>Station S4</b>	<b>56.5</b>	<b>47%</b>	<b>n.d</b>
	130	47%	98%
	173	21%	61%
	275	28%	85%
	428	30%	n.d
	433	30%	45%
	764	32%	46%
	1150	34%	63%
	1671	37%	79%
	2488	34%	n.d
<b>Station S5</b>	<b>31</b>	<b>26%</b>	<b>47%</b>
	82	44%	103%
	143	24%	45%
	205	39%	49%
	409	67%	84%
	717	74%	97%
	1228	92%	105%
	2150	84%	110%
	3051	53%	77%
	3916	43%	74%



*Le fer est un micronutriment essentiel pour la croissance du phytoplancton dans l'océan. Le cycle du fer est donc intimement lié au cycle du carbone et au climat. Dans certaines parties de l'océan, que l'on appelle les zones HNLC («High Nutrient Low Chlorophyll»), le fer est l'élément principal qui limite la production primaire en raison de ses très faibles concentrations en surface. Cependant, en dépit de son importance fondamentale, son cycle biogéochimique est encore très mal connu.*

*Les premières études sur les isotopes du fer ont permis de mettre en évidence de nouvelles sources potentielles de fer, à travers des mécanismes de libération de fer jusqu'alors ignorés. Il était suspecté que les sédiments des marges continentales pouvaient être une source de fer au moins aussi importante que celle des aérosols, qui ont longtemps été considérés comme la source principale de fer à l'océan. Les études sur les isotopes du fer ont permis de subdiviser cette source sédimentaire en 2 catégories, l'une impliquant une libération réductrice du fer depuis les sédiments, l'autre n'impliquant pas de processus redox. En moins d'une dizaine d'années, les isotopes du fer sont donc devenus un outil permettant de discriminer diverses sources de fer à l'océan.*

*C'est dans cette dynamique que s'est inscrit mon doctorat. J'ai analysé les compositions isotopiques du fer sur la fraction dissoute ( $<0,4\mu\text{m}$ ) et sur la fraction particulaire ( $>0,4\mu\text{m}$ ) d'échantillons d'eau de mer prélevés dans le cadre de la mission Bonus-GoodHope en 2008 entre l'Afrique du Sud et l'Antarctique. Lors de cette mission, une zone HNLC a été traversée. Les concentrations en fer dissous peuvent y descendre jusqu'à  $0,02\text{nmol/L}$ . J'ai participé à l'amélioration des protocoles existants, permettant de réduire les contaminations lors du traitement chimique des échantillons, et aussi de gagner en productivité.*

*Les compositions isotopiques obtenues nous ont permis de caractériser chaque source de fer dans cette zone de l'océan Austral, mais également de mettre en évidence des processus que nous n'aurions pas pu repérer en utilisant seulement les données de concentrations de fer. Nous avons ainsi repéré principalement de la libération non réductrice de fer dissous depuis les sédiments de la marge sud-africaine, une légère contribution hydrothermale au-dessus de la ride médio-océanique, ainsi que des apports atmosphériques qui semblent différent entre le domaine de la Gyre de Weddell et le reste de la section. Des facteurs de fractionnement isotopique associés à divers processus clés du cycle du fer ont été estimés. Lors de l'assimilation biologique, le phytoplancton semble préférer assimiler le fer lourd dans les domaines de l'ACC (Antarctic Circumpolar Current) et de la Gyre de Weddell, mais le fer léger dans le domaine subtropical. La reminéralisation de la matière organique, à la fois dans la colonne d'eau mais également depuis les sédiments des marges continentales, favoriserait un enrichissement en isotopes légers dans la fraction dissoute, de même que les processus d'adsorption ou de précipitation. Nos résultats suggèrent que la désorption et/ou la dissolution depuis les particules qui chutent serait la source principale de fer dissous dans les masses d'eau profondes, contrairement à l'hypothèse communément admise selon laquelle il s'agirait de la reminéralisation in situ de la matière organique.*