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. Universite Toulouse III Paul Sabatier, 2014. Français. NNT : . tel-01221871

HAL Id: tel-01221871

https://theses.hal.science/tel-01221871v1

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 manips 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 coinçais 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 (<0,4µm) et sur la fraction particulaire (>0,4µm) 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 0,02nmol/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 (<0.4µm) and the particulate phases (>0.4µm) 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 0,02nmol/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

CHAPITRE I : INTRODUCTION **15**

1. L'importance du fer sur terre et dans l'océan 17

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

2. Sources et cycle du Fer dans l'océan 20

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

3. Isotopie du fer 30

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
4. Plan et objectifs de la thèse 49
***CHAPITRE II : PROTOCOLES ANALYTIQUES* 50**
1. Exigences de propreté pour l'analyse du fer 52
2. Échantillonnage et filtration de l'eau de mer 53
3. Préparation des échantillons 55
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'élution. 58
4. Purification des échantillons 59
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
5. Mesures aux ICPMS : Element XR (HR-ICPMS) et Neptune (MC-ICPMS) 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. 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
***CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION* 82**
1. Présentation générale de la zone d'étude. 83
1.1. Contexte hydrodynamique 83
1.2. Caractéristiques biogéochimiques sur la section 87
1.3. Comportement du fer dans l'océan austral 88

2. Résultats sur le fer dissous 89
3. Résultats sur le fer particulaire 92
3.1. Observation de filtres au MEB 92
3.2. Concentration et compositions isotopiques du fer particulaire 94
4. Sources et cycle du fer dans l'océan Austral, secteur Atlantique 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 δ^{56}Fe dans les eaux profondes 135
4.2.4. Evolution du δ^{56}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
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES **157**
Sources externes de fer à l'océan Austral 160
Cycle interne du fer (colonne d'eau) 161
Perspectives 164
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES **167**
ANNEXES **183**
ANNEXE 1 : Photographies et spectres des filtres observés au Microscope Electronique à Balayage (MEB) 185
ANNEXE 2 : Élutions 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

1. L'importance du fer sur terre et dans l'océan 17

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

2. Sources et cycle du Fer dans l'océan 20

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

3. Isotopie du fer 30

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
4. Plan et objectifs de la thèse 49

CHAPITRE I : INTRODUCTION

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

1.1. Le fer sur terre

Le fer est le 4ème 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_2 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_2 dissous, en consommant l'O_2 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_2 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_2) 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_2 ont considérablement augmenté la concentration de CO_2 au sein de l'atmosphère. Cette augmentation de la pression de CO_2 atmosphérique (environ 400ppm en 2014), est corrélée avec l'augmentation globale des températures terrestre. Dans ce contexte de réchauffement climatique, les puits de CO_2 atmosphérique sont largement étudiés. A ce titre, l'océan mondial constitue un système de piégeage du CO_2 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_2 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^{2+}, 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.

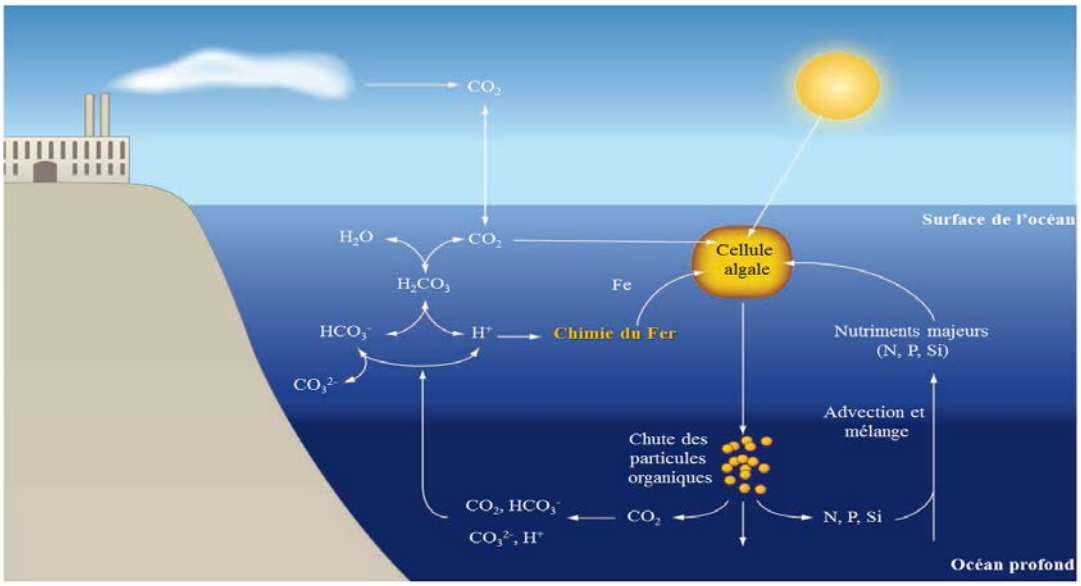


Figure 1. *Cycle et pompe biologique de carbone (voir texte). Adapté de (Sunda, 2010).*

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).

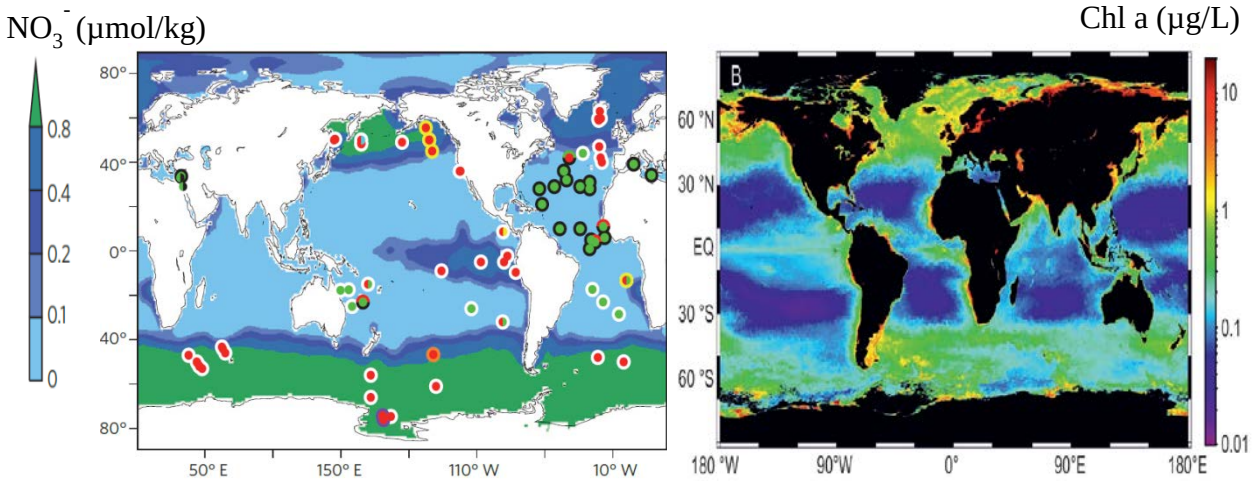


Figure 2. *Concentration de surface des nitrates en µmol/kg (à gauche) et de chlorophylle en µg/L (à droite). Les concentrations de nitrates sont pondérées par le rapport N/P de la matière organique (donc divisé par 16). (À gauche) Les cercles représentent les éléments limitants la production primaire 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 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 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 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 >1µm) depuis les régions arides et semi arides. Ces particules sont appelées aérosols et sont suffisamment légères pour être entrainées 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 $2{,}9.10^{11}$mol/an, dont moins de 2% serait effectivement soluble dans l'eau de mer (Jickells et Spokes, 2001). Cela amènerait donc un total de $5{,}7.10^{9}$mol de fer soluble par an à l'océan. Une autre estimation de ce flux par Moore et Braucher (2008) indique $23{,}6.10^{9}$moles de fer soluble par an apporté à l'océan global. Nous considèrerons donc que les aérosols amènent entre 5,7 et $23{,}6.10^{9}$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.

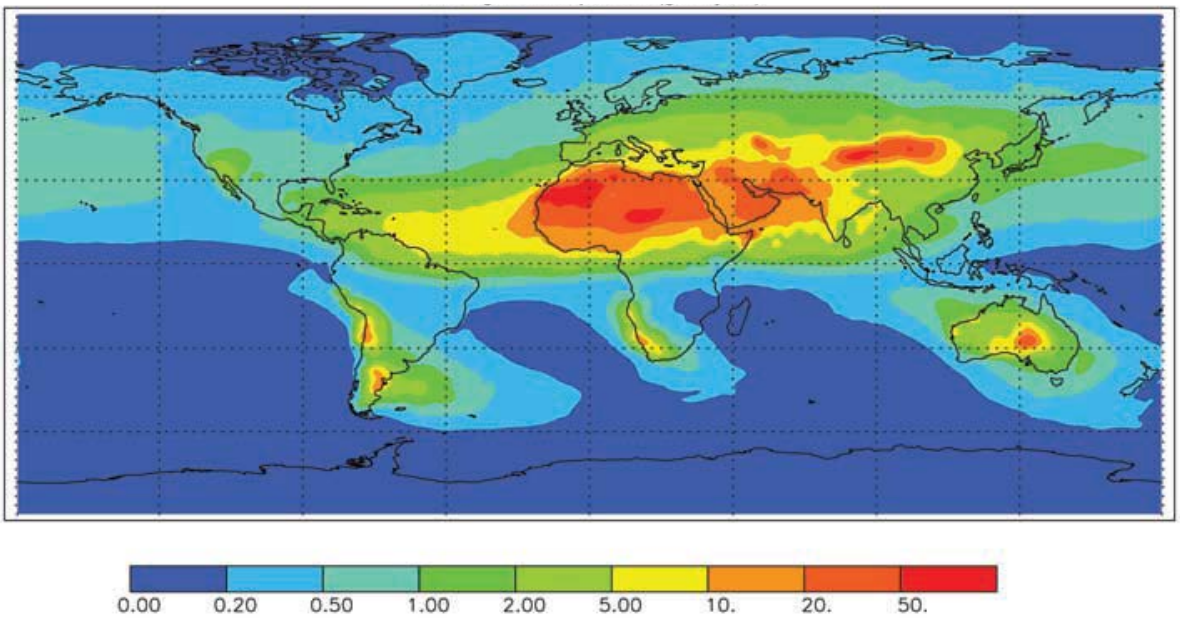


Figure 3. *Dépôt moyen annuel des aérosols (en g/m²/an) à la surface de la Terre. D'après Jickells et al (2005)*

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 3.10^{-7} mol Fe/m²/an, soit environ 1.10^{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 1.10^{-6} mol Fe/m²/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 $3,7.10^{15}$ et $15,5.10^{15}$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 $4,7.10^{8}$mol/an, et le flux de fer particulaire à $2,3.10^{11}$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 $0,023.10^{9}$ 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 considèrerons leur apport de DFe comme négligeable par rapport aux apports atmosphériques dans notre zone d'étude.

2.1.3. *Apports de l'hydrothermalisme*

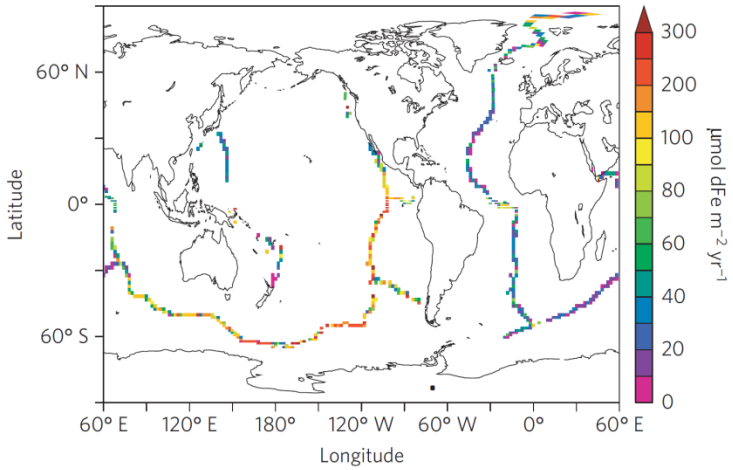


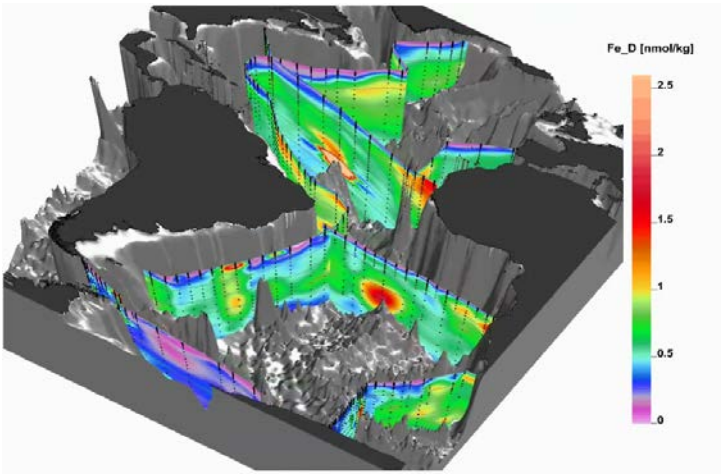
Figure 4. *Flux annuel de fer dissous issu de l'hydrothermalisme. D'après Tagliabue et al (2010)*

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 $5{,}4.10^9$ et 47.10^9 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 $0{,}2.10^9$ et $1{,}88.10^9$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).

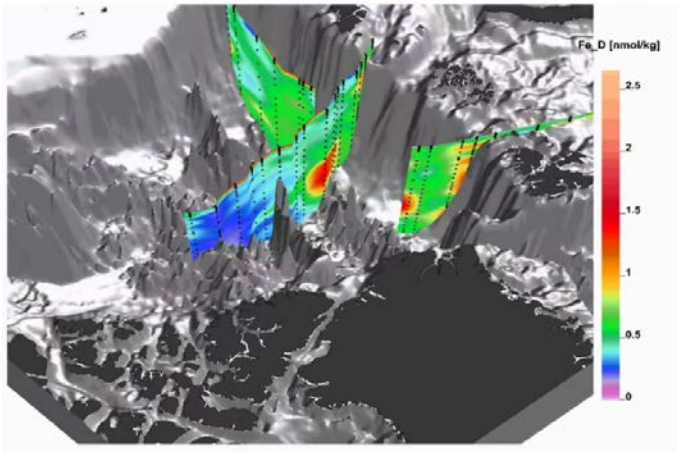
Lors des campagnes océaniques organisées par le programme international GEOTRACES, de nombreuses sections ont permis les mesures de fer dissous à proximité des dorsales médio-océaniques (**Figure 5**). Pratiquement toutes les études ont démontré l'impact non négligeable des sources hydrothermales par 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.

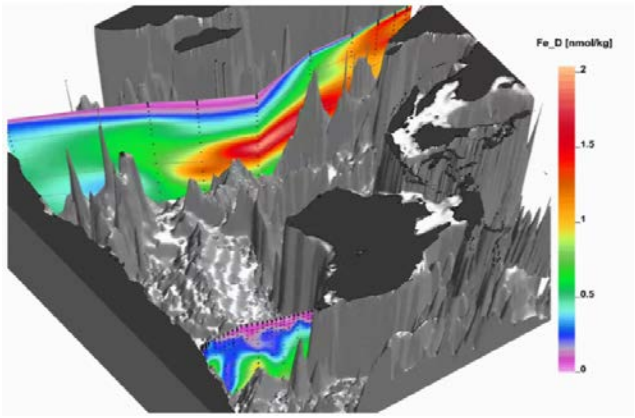
Océans Atlantique et Austral



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 $2{,}2.10^9$ 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 88.10^9 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 32.10^9 mol/an, avec une contribution très forte des sédiments situés à moins de 500 m de profondeur et un flux de DFe estimé à 20.10^9 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 (66.10^9 mol/an) pouvait être remobilisée vers la colonne d'eau, soit un flux de 33.10^9 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 indstrielles..), 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**.

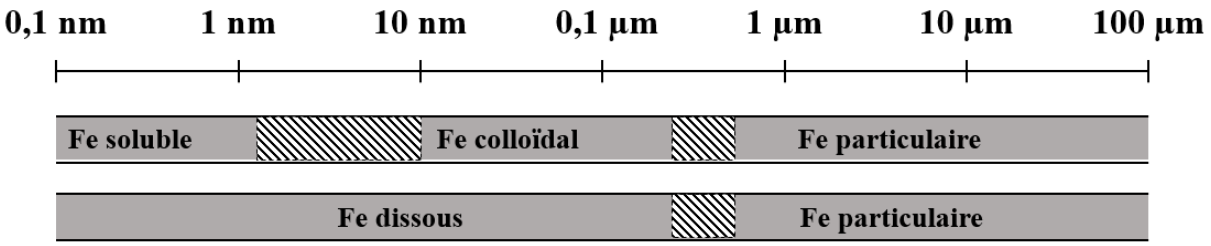


Figure 6. *La spéciation physique du fer dans l'eau de mer. D'après Bruland et Rue (2001).*

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^{-1}. Les concentrations les plus faibles de DFe (entre 0,02 et 0,05 nmol.L^{-1}) 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^{-1} dans les eaux de surface (Sarthou et al., 2003). Cependant, les eaux côtières ont généralement des concentrations en DFe entre 0,1 et 10 nmol.L^{-1} , et peuvent parfois dépasser 1µmol.L^{-1} 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^{-1} mais peuvent varier entre 0,3 et 1,4 nmol.L^{-1} (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).

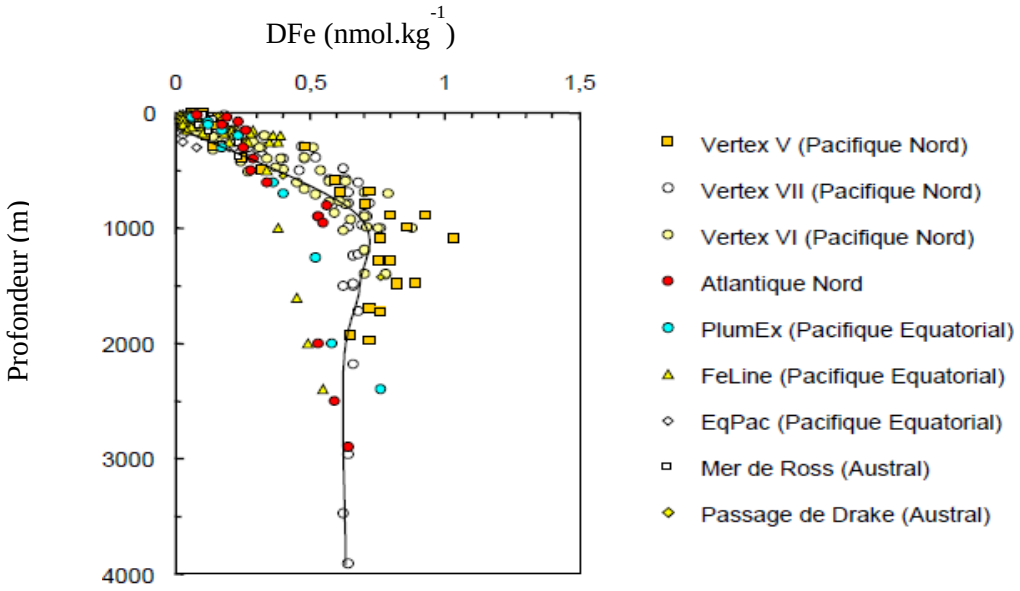


Figure 7. *Profil des concentrations de fer dissous (DFe) dans différents bassins océaniques. D'après Johnson et al. (1997)*

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^{-1} 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^{-1} 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_2O_2) 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 susceptible 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 superoxide (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 superoxide 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 créé 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).

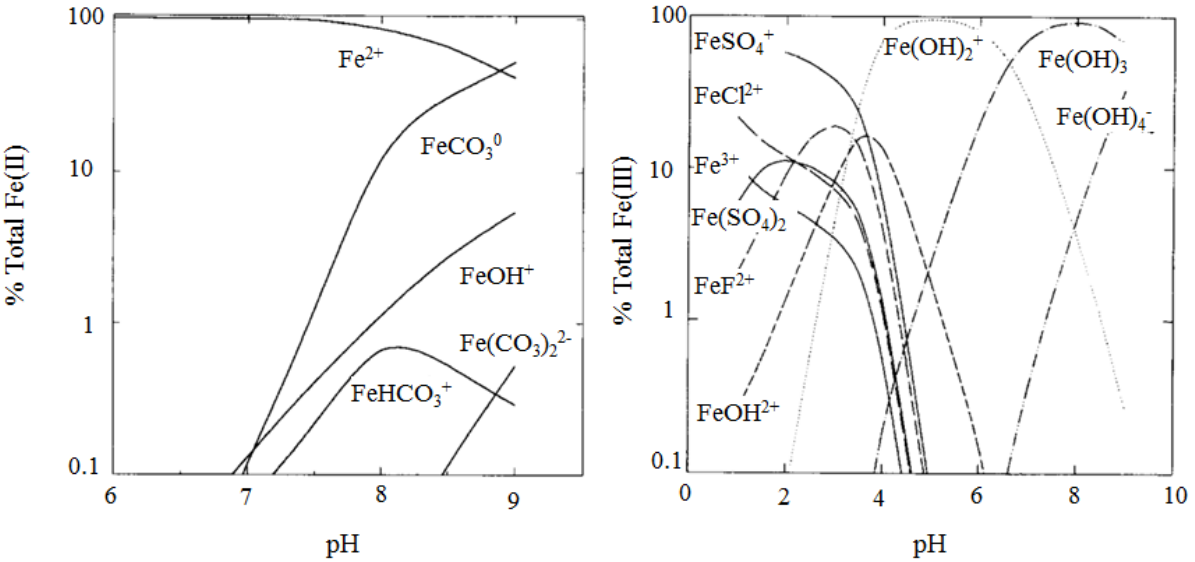


Figure 8. *Spéciation du Fe(II) (à gauche) et du Fe(III) (à droite) à une salinité de 35. D'après Millero et al. (1995)*

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}Fe ^{56}Fe ^{57}Fe et le ^{58}Fe, dont les abondances relatives dans la nature sont respectivement de 5,8%, 91,72%, 2,1% et 0.28 % (**Figure 9**).

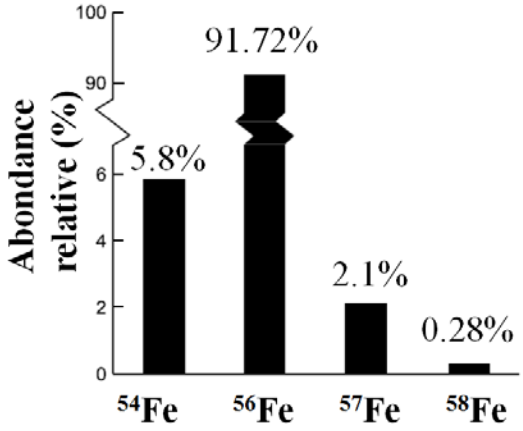


Figure 9. *Abondances relative des isotopes du fer dans la nature*

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 $\delta^{56}Fe$ 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 $\delta^{56}Fe_{\text{roches ignées/IRMM-14}}$= +0,09 ‰ (Beard et al., 2003a). Le calcul du $\delta^{56}Fe$ dans un échantillon est effectué selon l'**équation 1** :

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

Certains auteurs utilisent la notation $\delta^{57}Fe$, où l'isotope 56 du fer est remplacé par l'isotope 57 dans l'**équation 1**. Nous verrons comment passer d'un $\delta^{57}Fe$ à un $\delta^{56}Fe$ 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 α. Lorsque deux réservoirs (ou phases, ou espèces chimiques) A et B échangent préférentiellement certains isotopes du fer entre eux, le facteur de fractionnement isotopique $\alpha_{A\text{-}B}$ est défini comme suit (ex. Criss, 1999):

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

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

$$\Delta^{56}Fe_{A\text{-}B} = \delta^{56}Fe_A - \delta^{56}Fe_B \qquad \textbf{Équation 3.}$$

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

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

$$10^3 \ln (\alpha_{A\text{-}B}) \approx \delta^{56}Fe_A - \delta^{56}Fe_B \equiv \Delta^{56}Fe_{A\text{-}B} \qquad \textbf{Équation 4b.}$$

Cette approximation permet d'estimer le facteur de fractionnement avec moins de 0,6% d'erreur sur la valeur réelle $\alpha_{A\text{-}B}$ pour une différence $\Delta^{56}Fe_{A\text{-}B}$ 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 $\alpha_{A\text{-}B}$= 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 α sont supérieures à 1, et d'enrichissement en isotopes légers lorsque les valeurs de α sont inférieures à 1. En notation $\Delta^{56}Fe_{A\text{-}B}$, c'est lorsque la valeur de $\Delta^{56}Fe_{A\text{-}B}$ 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 $\alpha^{k/j}_{A-B}$) peut être relié à celui utilisant le rapport $R^{i/j}$ (noté $\alpha^{i/j}_{A-B}$) en utilisant l'é**quation 5** (ex. Criss, 1999):

$$\alpha^{k/j}_{A-B} = (\alpha^{i/j}_{A-B})^Z \qquad \textbf{Équation 5.}$$

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):

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

On obtient alors pour le fer la relation suivante entre le δ^{56}Fe et le δ^{57}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 $\alpha_{A\text{-}B}$. 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 (**équation7**).

$$^{56}\text{Fe}\,(H_2O)_6^{2+} + {}^{54}\text{Fe}(H_2O)_6^{3+} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} {}^{54}\text{Fe}\,(H_2O)_6^{2+} + {}^{56}\text{Fe}\,(H_2O)_6^{3+}$$

Équation 7.

Le facteur de fractionnement isotopique α_{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_{eq} de la réaction d'oxydo-réduction classiquement définie par l'**équation 8** (ex. Criss, 1999):

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

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

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

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

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

[1] Les constantes cinétiques $^{m}k_1$ et $^{m}k_2$ sont les pentes définies par régression linéaire respectivement dans des graphiques $[^{56}\text{Fe}\,(H_2O)_6^{2+}]$ vs temps et $[^{56}\text{Fe}\,(H_2O)_6^{3+}]$ vs temps.

Il est important de noter que les constantes cinétiques $^{m}k_1$ et $^{m}k_2$ sont dépendantes de la température [2] : 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 (α_{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 α_{ci} plus faibles, et donc à des $\Delta^{i}E_{ci}$ plus négatifs.

Dans le cas d'une réaction unidirectionnelle du type A → B, le facteur de fractionnement cinétique α_{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** :

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

[2] 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 α_{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 α_{B-A} est proche de 1, alors l'**équation 11** peut être simplifiée en :

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

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

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

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

A un f donné, on a :

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

On obtient alors une droite en δ^{56}Fe en fonction de f sur la **figure 10**, où l'on considère que $\alpha_{A-B} = 1{,}0015‰$ et où l'échange isotopique entre le réservoir A et le réservoir B a lieu durant toute la réaction. $\Delta^{56}Fe_{A\text{-}B}$ 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.

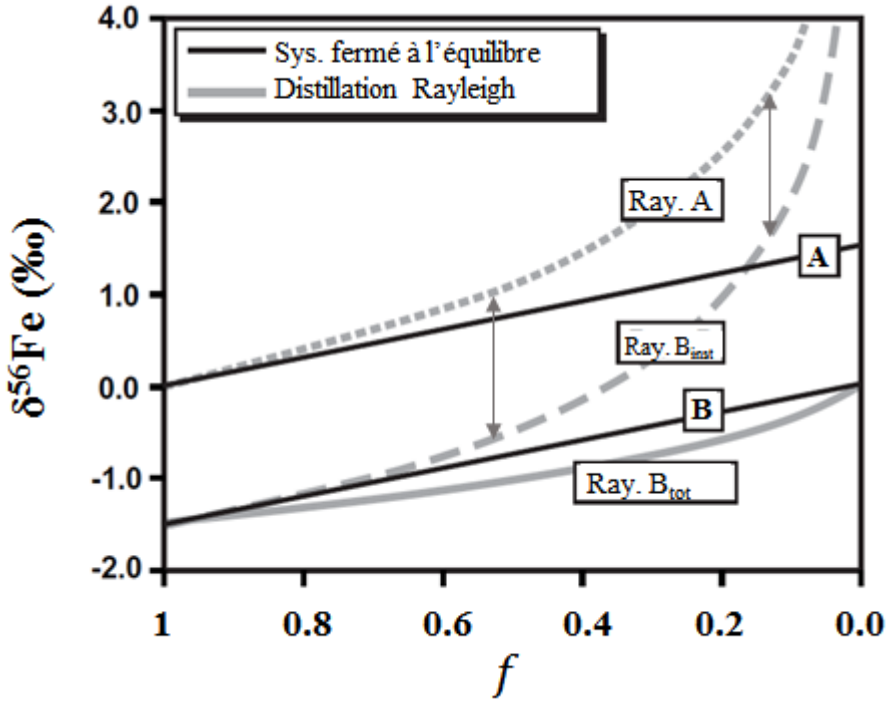


Figure 10. *Comparaison des facteurs de fractionnement produits par un système fermé à l'équilibre et par la distillation Rayleigh. La phase A produit la phase B. B_{inst} constitue le produit instantané et B_{tot} le produit accumulé donc total. La composition isotopique des réservoirs δ^{56}Fe en ‰ 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 $\delta^{56}Fe$ de chaque réservoir.

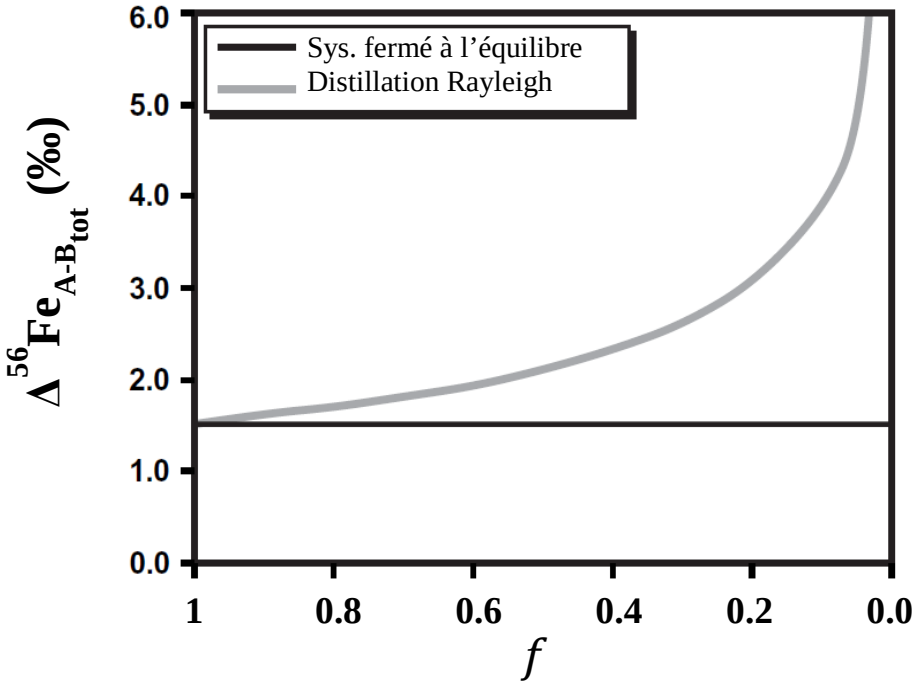


Figure 11. *Evolution de la différence de composition isotopique $\Delta^{56}Fe_{A\text{-}Btot}$ entre le réservoir A et le réservoir B_{tot} en fonction de la fraction f de A restant, dans un système fermé à l'équilibre (droite noire) et lors d'une distillation Rayleigh (courbe grise).*

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'incréments 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 $\Delta^{56}Fe_{A\text{-}Binst}$ qui est constant au cours de la réaction, tandis que $\Delta^{56}Fe_{A\text{-}Btot}$ 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):

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

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 δ^{56}Fe, cette équation devient :

$$\frac{(1000+\delta^{56}Fe_f)}{(1000+\delta^{56}Fe_{f=1})} = f^{(\alpha_{B-A}-1)}$$ **Équation 16.**

Que l'on peut également exprimer sous la forme :

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

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

$$\boxed{(\delta^{56}Fe_A)_f \approx (\delta^{56}Fe_A)_{f=1} + \ln(f)\,\Delta^{56}Fe_{B-A}}$$ **Équation 18.**

- Afin de s'intéresser à l'évolution de la composition isotopique du produit accumulé B (B_{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** :

$$f(\delta^{56}Fe_A)_f + (1-f)(\delta^{56}Fe_{B_{tot}})_f = (\delta^{56}Fe_A)_{f=1}$$ **Équation 19.**

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

$$(\delta^{56}Fe_{B_{tot}})_f \approx (\delta^{56}Fe_A)_{f=1}\frac{1-f^{\alpha_{B_{tot}-A}}}{1-f}$$ **Équation 20.**

L'**équation 21** nous permet alors de définir <u>l'évolution de la composition isotopique du produit accumulé B_{tot}</u> (ex. Criss, 1999):

$$\boxed{(\delta^{56}Fe_{B_{tot}})_f \approx (\delta^{56}Fe_A)_{f=1} - \left(\frac{f\ln(f)}{1-f}\right)\Delta^{56}Fe_{B-A}}$$ **Équation 21.**

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

On arrive alors à l'**équation 22** caractérisant <u>l'évolution de la composition isotopique du produit instantané B_{inst}</u> (ex. Criss, 1999):

$$\boxed{(\delta^{56}Fe_{B_{inst}})_f \approx (\delta^{56}Fe_A)_{f=1} + (1+\ln(f))\,\Delta^{56}Fe_{B-A}}$$ **Équation 22.**

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

$$(\delta^{56}Fe_{B_{inst}})_f \approx (\delta^{56}Fe_A)_f + \Delta^{56}Fe_{B-A}$$ **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 δ^{56}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	δ^{56}Fe/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); Steinhoefel 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); Steinhoefel 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‰ (2σ) 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±0,02‰ (2σ) 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‰ 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 focalisés 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‰ (Beard et al., 2003b), contrastant légèrement avec une étude plus récente montrant une moyenne de 0,10±0,08‰ (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‰ dans les poussières du désert Sosuvlei en Namibie (de Jong et al., 2007), ainsi qu'à +0,08±0,04‰ dans des sols de désert en Chine et en Australie (Waeles et al., 2007) et à +0,04±0,10‰ 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‰ (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 δ^{56}Fe allant de 0 à +0,21‰ sur le site coréen de Kosan. Waeles et al. (2007)ont mesuré en

moyenne un δ^{56}Fe à +0,04±0,09‰ dans l'Atlantique Nord-Est et au niveau de l'île de la Barbade, ainsi qu'un δ^{56}Fe de +0,13±0,18‰ après dissolution des aérosols. Labatut et al. (2014) ont mesuré des δ^{56}Fe dans des aérosols prélevés au large de la Papouasie-Nouvelle-Guinée en milieu marin entre +0,27±0,15‰ et 0,38±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 δ^{56}Fe sur la fraction fine (< 2.5µm) et sur la fraction grossière (> 2.5µm) 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±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 δ^{56}PFe (c'est-à-dire le δ^{56}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 δ^{56}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 δ^{56}TFe (δ^{56}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 δ^{56}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 δ^{56}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 δ^{56}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 δ^{56}PFe de -0,13 à +0,31‰, 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 100µm) à +2,79±0,10‰ (ultrafiltration à 10kDa) dans des eaux riches en matière organique, et de -0,02±0,20‰ (préfiltration à 100µm) à +0,80±0,20‰ (ultrafiltration à 10kDa) 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 δ^{56}DFe à salinité 0 était de -0,6‰ et montrait une gamme de variation entre -1,2‰ (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‰ (pour une salinité de 25, donc en fin d'estuaire), alors que les valeurs de δ^{56}PFe étaient moins variables entre -0,4 et environ + 0,1‰ (de Jong et al., 2007).Une autre étude portant sur l'estuaire de la North River (Massachusetts, USA) a montré des valeurs de δ^{56}DFe (δ^{56}Fe de la fraction dissoute) plutôt positives entre +0,37 et +0,51‰, et des valeurs de δ^{56}PFe entre -0.09‰ (quand il n'y a pas du tout de floculation) et +0,15‰ (lors du maximum de floculation dans l'estuaire). Certains auteurs se sont également intéressés aux estuaires souterrains, où des valeurs de δ^{56}DFe entre -1,3 et +0,3‰ 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 δ^{56}DFe entre -2 et -4,91‰. Une autre étude portant sur l'estuaire souterrain du lagon de la rivière Indian (Floride, USA) a montré des valeurs de δ^{56}DFe entre -1,16 et +0,20‰ (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 δ^{56}PFe entre -0,05 et +0,09‰ et de δ^{56}DFe entre -0,60‰ et +0,06‰. 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‰. 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‰ (en δ^{56}DFe), et entre -0,8 et +0,30‰ (en δ^{56}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 δ^{56}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 δ^{56}PFe), et un enrichissement en isotopes lourds a été détecté plus loin dans le panache avec des valeurs de δ^{56}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 δ^{56}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 chalcopyrite ($CuFeS_2$) à l'intérieur de la cheminée hydrothermale mène à des valeurs de δ^{56}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 (FeS_2) qui précipite dans la cheminée et le fluide initial, dont les valeurs en δ^{56}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 δ^{56}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 δ^{56}DFe mesurée à -1,35±0,03‰ (2σ, 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 δ^{56}DFe et entre -0,09 et +1,29‰ en δ^{56}PFe, la valeur mesurée à -1,35±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 δ^{56}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 δ^{56}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 δ^{56}DFe jusqu'à -3,40‰ proche de l'interface

eau/sédiment (Homoky et al., 2009). Dans le bassin de San Pedro des valeurs de δ^{56}DFe à -1,82‰ 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 δ^{56}DFe jusqu'à -2,6‰ (Severmann et al., 2010). Dans les eaux porales du plateau de l'Amazone, une valeur de δ^{56}DFe de -1,27‰ révèlerait la réduction microbienne de la phase Fe(III) solide (Bergquist et Boyle, 2006), tandis qu'une valeur plus lourde de δ^{56}DFe à -0,53±0,15‰ (Scholz et al., 2014) a été proposée comme source de fer réduit depuis les sédiment 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.

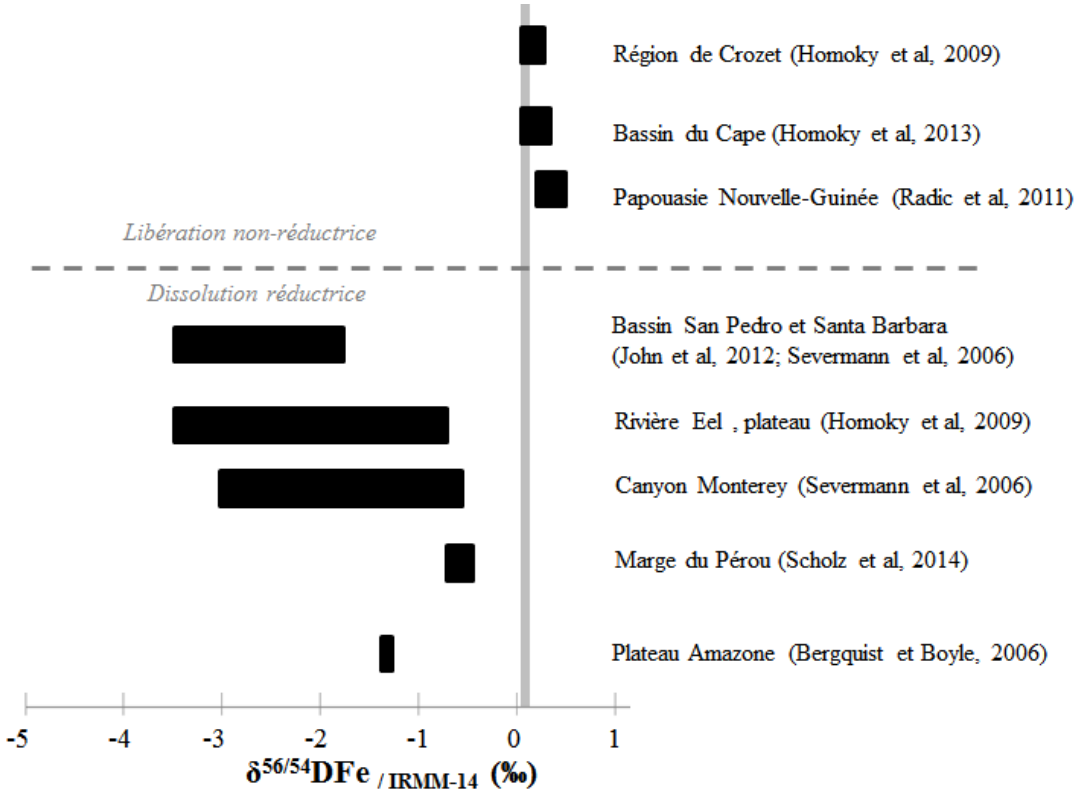


Figure 12. *Compositions isotopiques de fer dissous dans les eaux porales de sédiments de différentes régions océaniques.*

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 δ^{56}DFe plus lourde que la valeur crustale à +0,37±0,15‰, mais également plus lourde que celle mesurée sur le fer particulaire avec un facteur de fractionnement $\Delta^{56}Fe_{DFe-PFe}$ entre le DFe et le PFe de +0,20±0,11‰ (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 δ^{56}DFe caractérisant cette libération non réductrice de fer depuis les sédiments à environ +0,22±0,18‰ (Homoky et al., 2013), ainsi que dans la région de Crozet avec des valeurs de δ^{56}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 δ^{56}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 δ^{56}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 δ^{56}DFe entre -0,3 et +0,16‰, et en fer particulaire δ^{56}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 nmol.L^{-1} alors que les concentrations de fer dans l'océan ouvert (c'est-à-dire non côtier) sont généralement inférieures à 1 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 δ^{56}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 δ^{56}DFe et entre -0,61 et -0,09‰ en δ^{56}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 1nmol.L^{-1}. Les premières mesures ont été réalisées au large de l'Afrique du Sud, avec des δ^{56}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 δ^{56}DFe varient entre +0,01 et +0,58‰ et en fer particulaire δ^{56}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 δ^{56}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 valeur de δ^{56}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 saharien 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 réduit 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 fractionnements plus difficiles (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	$\delta^{56}Fe$	References
Aqueous species fractionation factor			
$Fe(II)_{aq}$ - $Fe(III)_{aq}$	Abiotic oxidation 22C (equilibrium)	-2.9 +/- 0.2	Welch et al. (2003)
$Fe(II)_{aq}$ - Fe(II)>Fe(III)-oxides	Abiotic adsorption	-0.8	Teutsch et al. (2005)
$Fe(II)_{aq}$ - Fe(II)>Fe(III)-oxides	Abiotic adsorption	-2.1 (calculated)	Icopini et al. (2004)
$Fe(II)_{aq}$ - Fe(II)>Fe(III)-oxides	Adsorption in DIR experiment	-0.9 to -0.4	Crosby et al. (2005)
$Fe(III)_{aq}$ - ([FeII(bipy)3]2+)	Ligand dissociation (kinetic)	-1.7 to -11.7	Matthews et al. (2001)
Fluid-mineral fractionation factor during mineral precipitation			
$Fe(II)_{aq}$ - Fe(III)-oxides	Abiotic precipitation (kinetic)	-0.9 +/- 0.2	Bullen et al. (2001)
$Fe(II)_{aq}$ - Fe_3O_4 (magnetite)	Dissimilatory Fe reduction (kinetic)	-1.3 +/- 0.1	Johnson et al. (2005)
$Fe(II)_{aq}$ - $FeCO_3$ (siderite)	Abiotic precipitation (equilibrium)	0.4 to 0.6	Wiesli et al. (2004)
$Fe(II)_{aq}$ - $FeCO_3$ (siderite)	Dissimilatory Fe reduction (kinetic)	0.0 +/- 0.1	Johnson et al. (2005)
$Fe(II)_{aq}$ - FeS (gregite)	Abiotic precipitation (kinetic)	0.9 to 0.2	Butler et al. (2005)
$Fe(III)_{aq}$ - Fe_2O_3 (hematite)	Abiotic precipitation (equilibrium)	0.1 +/- 0.2	Skulan et al. (2002)
$Fe(III)_{aq}$ - Fe_2O_3 (hematite)	Abiotic precipitation (kinetic)	Up to 0.8	Skulan et al. (2002)
Fluid-mineral fractionation factor during Fe(III) reduction			
$Fe(II)_{aq}$ - Fe(III)-oxides	Dissimilatory Fe reduction (kinetic)	-2.6 to -1.3	Beard et al. (1999, 2003); Johnson et al. (2005)
Fluid-mineral fractionation factor during Fe(II) oxidation			
$Fe(II)_{aq}$ - Fe(III)-oxides	Photosynthetic Fe oxidation	-1.5 +/- 0.2	Croal et al. (2004)
$Fe(II)_{aq}$ - 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 $\Delta^{56}Fe_{Fe(II)aq-Fe(III)aq}$ d'environ -3‰ (**Figure 13**, Anbar, 2004; Anbar et al., 2005) ainsi que la réduction bactérienne du fer (DIR) avec un $\Delta^{56}Fe_{Fe(II)aq-Fe(III)s}$ 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; Frierdich et al., 2014; Kappler et al., 2010; Percak-Dennett et al., 2011; Wu et al., 2011).

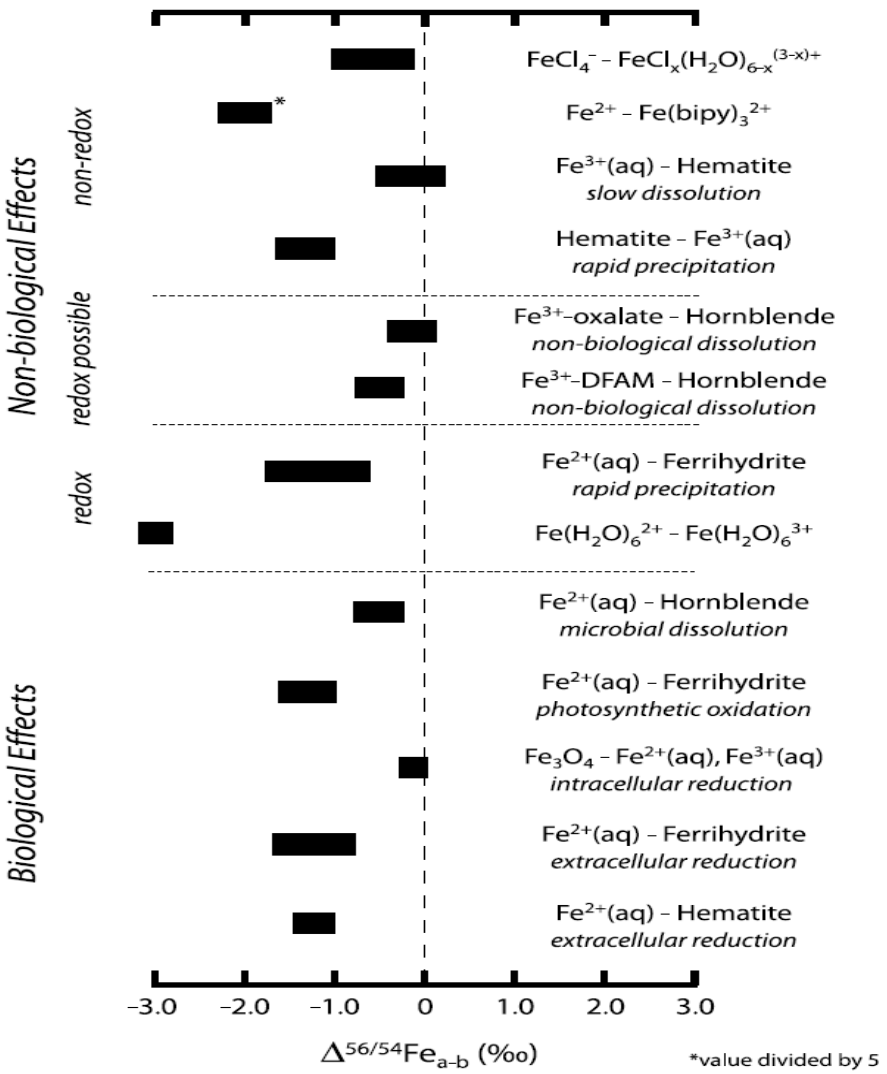


Figure 13. *Facteur de fractionnements isotopiques engendrés par différents processus biologiques et abiotiques entre différentes espèces de fer. Anbar (2004).*

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 ($\Delta^{56}Fe_{Phyto\text{-}Eau\ de\ mer}$) devrait être compris entre -0,32‰ et +0,32‰. Cette hypothèse semble être confirmée par une étude au large de la Papouasie-Nouvelle-Guinée où le $\Delta^{56}Fe_{Phyto\text{-}Eau\ de\ mer}$ est estimé entre -0,25±0,10‰ et -0,13±0,11‰, 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 δ^{56}PFe de -0,65±0,25‰ tandis que les dents d'une espèce différente de ce mollusque se nourrissant d'algues vertes montrent des valeurs plus négative de δ^{56}PFe à environ -1,47±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 δ^{56}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 Δ^{56}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.

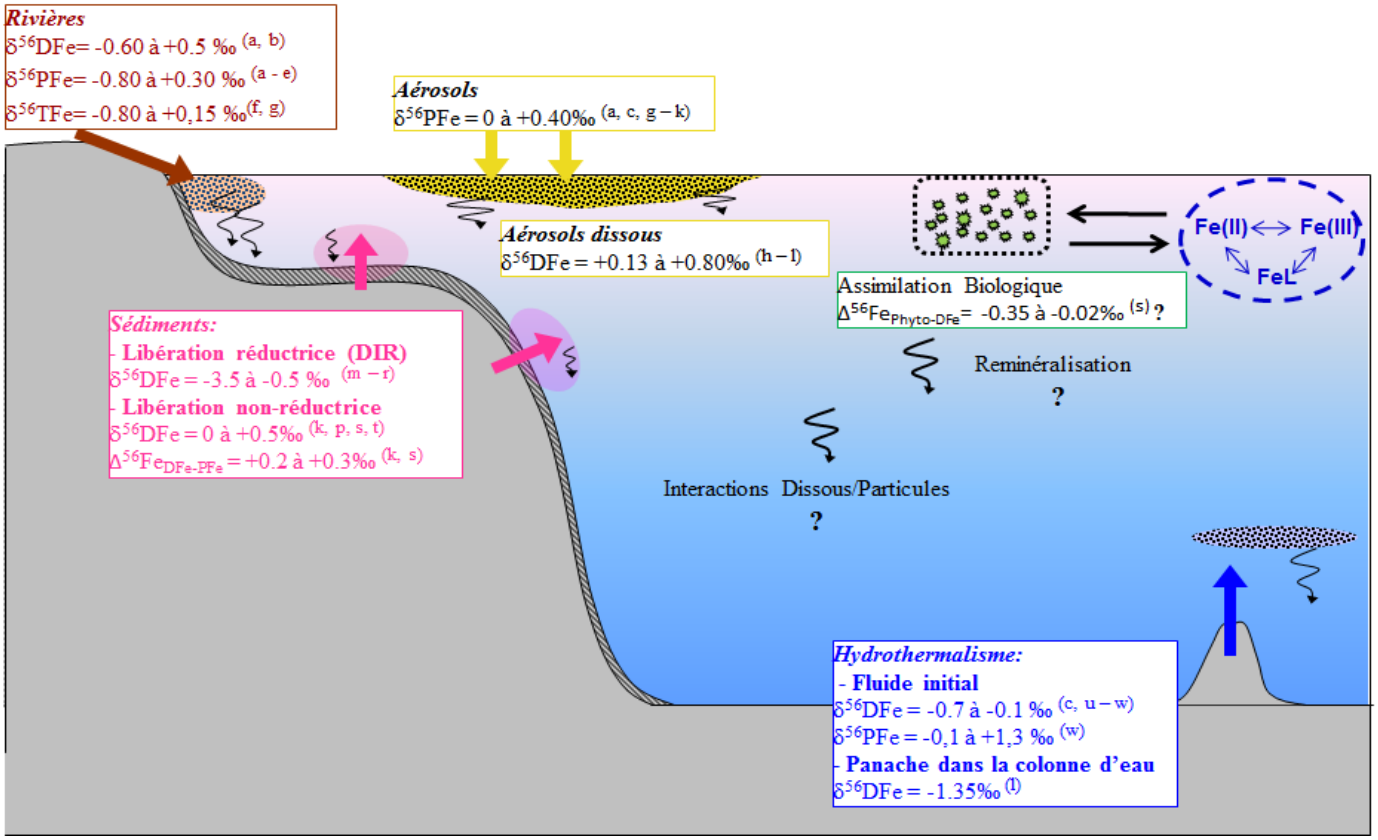


Figure 14. *Compositions isotopiques des sources de fer à l'océan ainsi que de certains processus à l'intérieur de la colonne d'eau. DFe, PFe et TFe représentent respectivement la fraction dissoute, particulaire et totale du fer. a : De Jong et al. (2007); b : Chen et al. (2014); c : Beard et al. (2003b); d : Ingri et al. (2006); e : Dos Santos Pinheiro et al. (2014); f : Poitrasson et al. (2014); g : Fantle et DePaolo (2004); h : Waeles 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

1. Exigences de propreté pour l'analyse du fer 52

2. Échantillonnage et filtration de l'eau de mer 53

3. Préparation des échantillons 55

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'élution. 58

4. Purification des échantillons 59

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

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

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 multicollection, 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'1µg 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 1µm par 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 mΩ/cm à 25°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 laminaires 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 messager 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.

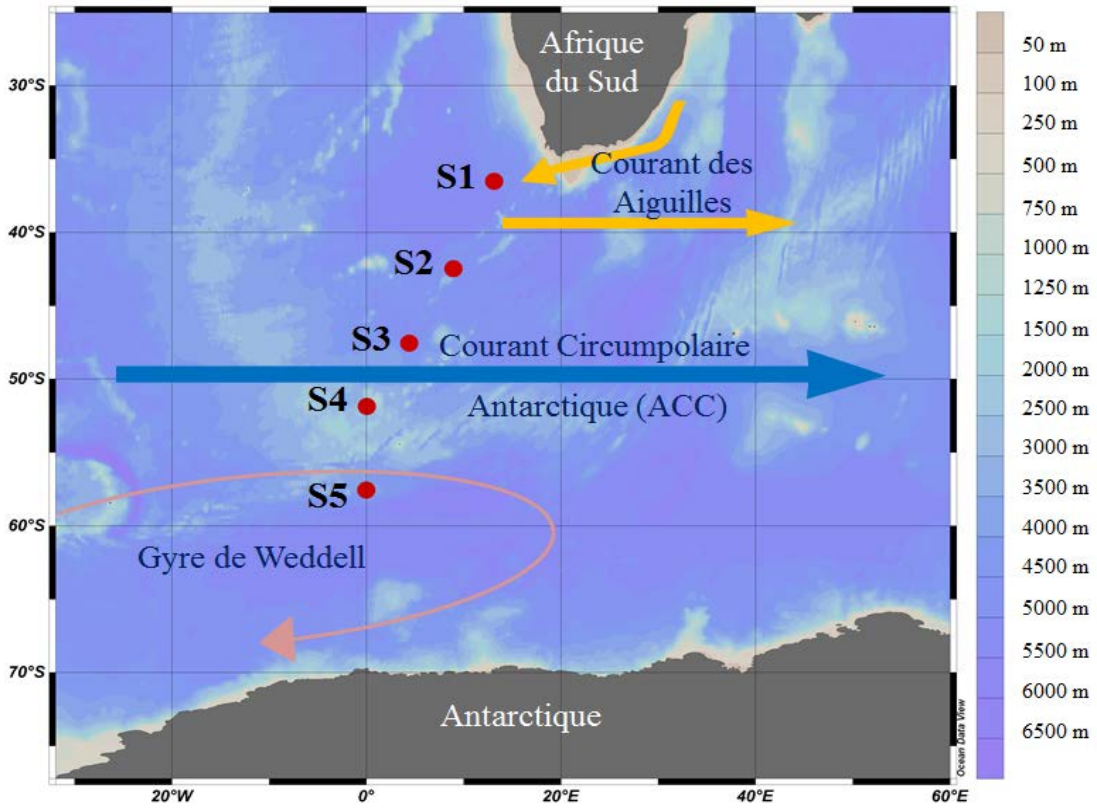


Figure 16. *Emplacement des stations S1 à S5 prélevées lors de la campagne BGH. Les courants principaux sont également indiqués. Les niveaux de couleurs correspondent à la bathymétrie océanique.*

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 béchers 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_3 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 (¼ HNO3 + ¾ 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_3 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

particulaire, la solution contenant 95% de l'échantillon est ensuite « double-spikée » 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).*

		Composition de la solution d'attaque acide	
Solution utilisée	Caractéristiques	Radic (2011)	Abadie (2014)
HCl	molarité dans la solution	5M	5M
	Volume	15mL	2,75mL
HNO_3	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 « Nitriloacetique 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.

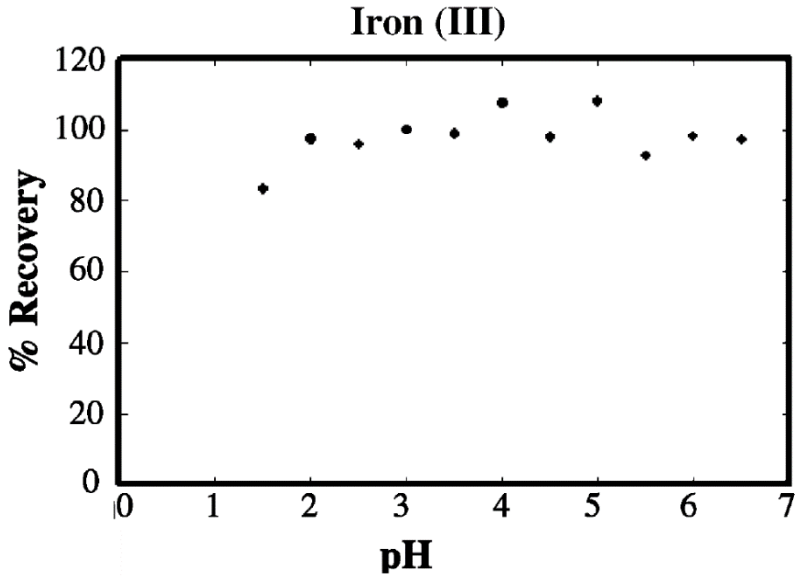


Figure 17. *Rendement de la résine NTA en fonction du pH pour le Fe(III). D'après Lohan et al. (2005)*

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 réplicats 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 réplicats 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_2O_2 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 débuter 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**.

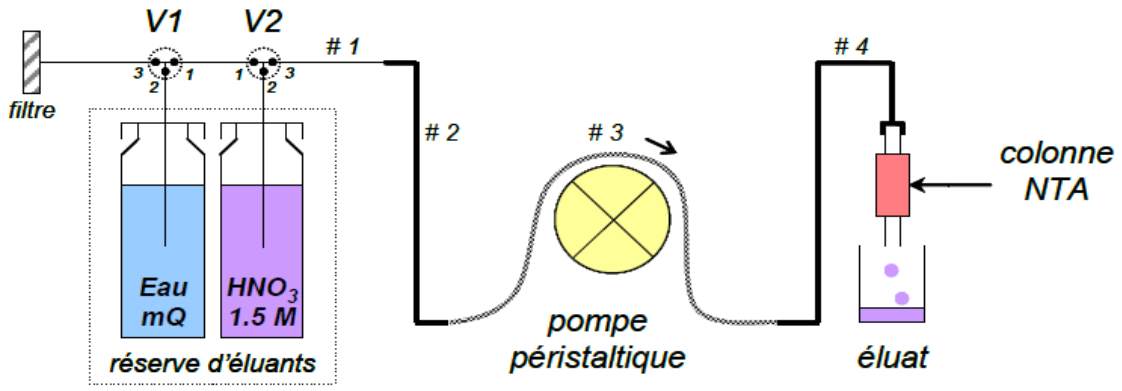


Figure 19. *Schéma du dispositif d'élution sur lequel est placée la colonne NTA après chargement d'un échantillon. De gauche à droite (sens de l'écoulement) : les éluants, reliés à l'aides du tube #1 à des vannes (V1 et V2) à 3 entrées, le tube #2, le tube #3 et la pompe, le tube #4 auquel est accrochée 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'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'HNO_3 1,5M. Par ailleurs, un rinçage simple à l'eau mQ permet d'éluer 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'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'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'élution 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'élution du fer se fait en faisant passer 10mL d'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'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 particulaires 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 avions fabriqué permettant de réaliser la séparation du fer sur 6 colonnes simultanément. Les échantillons particulaires sont repris dans 0,5mL d'HCl 6M+H_2O_2 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_2O_2 (pour réoxyder le Fe(II) en Fe(III) et permettre son élution), 7mL d'HNO_3 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_2O_2 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_2O_2 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_2O_2 0,32mM
2 : Chargement de l'échantillon	0,5ml HCl 6M + H_2O_2 0,32mM (3 fois*)
3 : Élution de la matrice	3ml HCl 6M + H_2O_2 0,32mM
4 : Élution du fer	3ml HCl 1M + H_2O_2 0,32mM
5 : Lavage 1	3ml HF 0.1M
6 : Lavage 2	3ml HCl 6M + H_2O_2 0,32mM
7 : Lavage 3	7ml HNO3 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 (méq) est défini comme étant le produit de la concentration de l'ion considéré avec sa charge en valeur absolue (par exemple : 1mmoL de Fe^{2+} correspond à 2méq). Pour réaliser une purification correcte d'un échantillon très chargé, la capacité de la résine (ici 1méq/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'élution du fer (10mL HNO_3 1,5M) et nombre de milliéquivalents calculés pour 10L d'eau de mer. Adapté de Radic (2011)*

	masse dans 10L d'eau de mer	**masse dans l'éluat NTA (10mL)**		**nombre de milliéquivalents**
Elément (charge)	**ng**	**(ng)**	**(% du total)**	**méq**
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	**0.0039**

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 considèrerons 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 particulaires, 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 pourrons 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 particulaire 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
Fe	55.8	3	1.12E-03	2.01E-02	6.02E-02
Zn	65.4	2	1.67E-04	2.55E-03	5.09E-03
Ga	69.7	3	4.09E-08	5.87E-07	1.76E-06
Se	79	6	2.53E-05	3.20E-04	1.92E-03
Zr	91.2	4	1.61E-06	1.77E-05	7.07E-05
Mo	96	2	2.46E-06	2.56E-05	5.12E-05
In	114.8	3	8.17E-10	7.11E-09	2.13E-08
Sb	121.8	1	1.08E-05	8.87E-05	8.87E-05
W	183.8	6	2.32E-06	1.26E-05	7.58E-05
Tl	204.4	3	1.92E-09	9.38E-09	2.81E-08
U	238	6	6.35E-07	2.67E-06	1.60E-05
				TOTAL	**0.0675**

Nous obtenons alors une valeur de **0,0675 méq** apportés au maximum à la résine par un échantillon particulaire. 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 particulaire. 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 particulaire.

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_2O_2 0,32mM
2 : Chargement de l'échantillon	0,15ml HCl 6M + H_2O_2 0,32mM (3 fois*)
3 : Élution de la matrice	3,3ml HCl 6M + H_2O_2 0,32mM
4 : Élution du fer	1ml HCl 1M + H_2O_2 0,32mM
5 : Lavage 1	0,9ml HF 0.1M
6 : Lavage 2	0,9ml HCl 6M + H_2O_2 0,32mM
7 : Lavage 3	4ml HNO3 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_2O_2 0,32mM correspondant à l'élution de la matrice a été augmenté afin de pouvoir améliorer l'élimination de tous les éléments de la matrice (voir élution 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_2O_2 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 ; Dépôt2 : 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**					
	Elution Matrice	**Elution Fer**	**Lavage 1**	**Lavage 2**	**Lavage 3**	**Total dépôt 1**
	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					
	Elution Matrice	Elution Fer	Lavage 1	Lavage 2	Lavage 3	Total dépôt 2
	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		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_2O_2 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_2O_2 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 (%)
Fe	51	417	106	96%	110%	102%
Mo	234	789	559	2.1%	12%	6%
Sb	0.003	0.77	0.12	-	-	-
U	4.7	10.3	6.6	83%	95%	91%
Ga	1.2	13.6	3.8	82%	103%	93%
Se	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±2,2 ng (lors de la purification des échantillons particulaires sur un volume de résine AG1-X4 de 0,5mL) à 1,3±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 multicollection (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 « écrêmeur ». 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 « écrêmeur » 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_3 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_3.

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 :

$$LD = 3 \times \sigma(nombre\ de\ coups\ de\ {}^{a}X\ dans\ le\ blanc)$$ **Équation 24.**

$$LQ = 10 \times \sigma(nombre\ de\ coups\ de\ {}^{a}X\ dans\ le\ blanc)$$ **Équation 25.**

Où σ est l'écart type et ^{a}X 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 ^{a}X 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'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 pourrons 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 :

$$[{}^{a}X]_{éch} = Coups\ ({}^{a}X)_{éch} \times \frac{[{}^{a}X]_{std}}{Coups({}^{a}X)_{std}} \times \frac{Coups({}^{115}In)_{std}/[{}^{115}In]_{std}}{Coups({}^{115}In)_{éch}/[{}^{115}In]_{éch}}$$ **Équation 26.**

Où $[^{a}X]_{éch}$ et $[^{a}X]_{std}$ sont les concentrations de l'élément ^{a}X respectivement dans l'échantillon et dans le standard, et $Coups(^{a}X)_{éch}$ et $Coups(^{a}X)_{std}$ sont les nombres de coups corrigés des blancs machines de l'élément ^{a}X 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 (± 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.

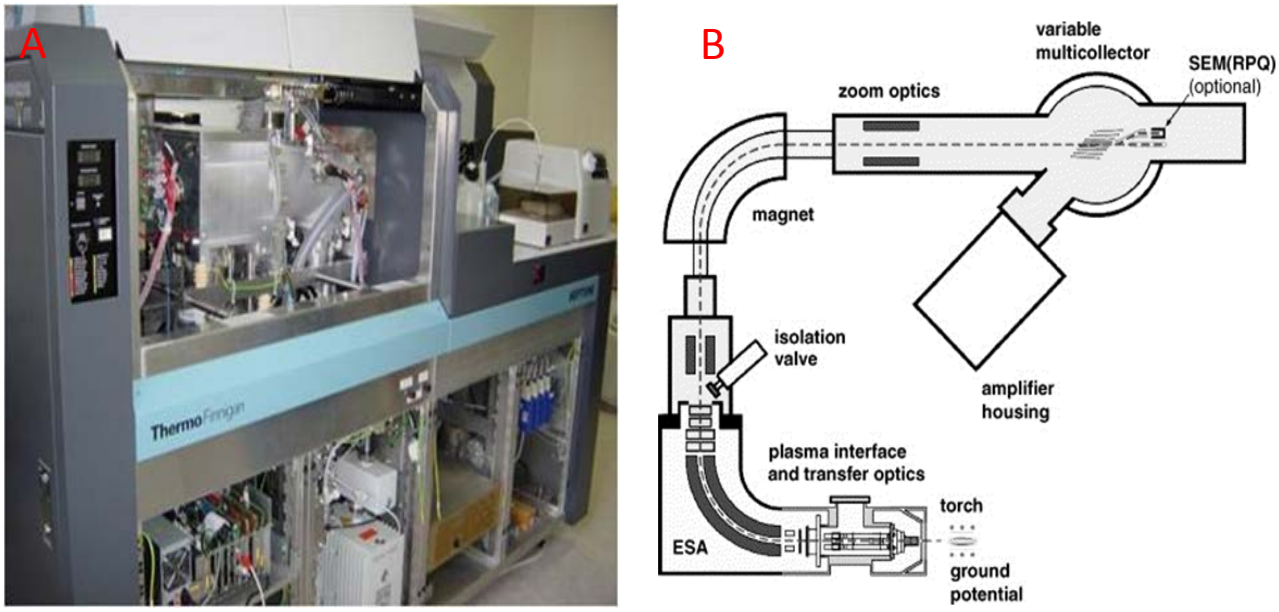


Figure 20. *A) Photographie du Neptune (ouvert) au laboratoire GET à Toulouse. B) Présentation schématique du fonctionnement du Neptune (voir texte pour détails). Weyer et Schwieters (2003)*

Le Neptune est équipé d'un système d'introduction d'échantillon en continu. L'échantillon (repris en HNO_3 0,32M), est tout d'abord introduit dans le désolvateur Apex IR à un débit de 75µL/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°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 ($^{40}Ar^{14}N^{+}$, $^{40}Ar^{16}O^{+}$, $^{40}Ar^{16}OH^{+}$ et $^{40}Ar^{18}O^{+}$ peuvent respectivement produire des interférences sur le ^{54}Fe, ^{56}Fe, ^{57}Fe et ^{58}Fe) et isobariques (le ^{54}Cr et le ^{58}Ni interférant respectivement sur le ^{54}Fe et le ^{58}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'H_2O 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/ΔM (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/ΔM ainsi que la largeur du plateau sont déterminés de manière graphique lors des réglages de l'appareil.

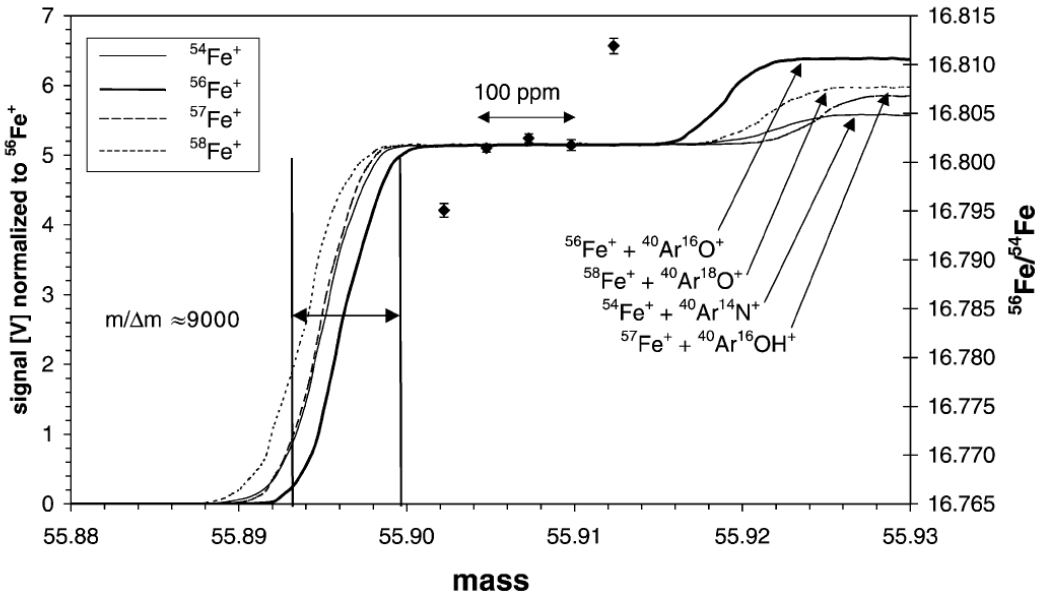


Figure 21. *Signaux (en Volts) obtenus pour les masses 54, 56, 57 et 58 (normalisés à l'intensité de la masse 56) en fonction de la masse. L'épaule du pic formé par le fer et ses interférences polyatomiques permet d'effectuer la mesure de chaque collecteur. Weyer et Schwieters (2003)*

Pour ce qui est des interférences avec le ^{54}Cr et le ^{58}Ni, nous les avons corrigées en mesurant également les isotopes ^{53}Cr et ^{60}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}Cr/^{54}Fe supérieur à 0,1% et/ou pour un rapport ^{58}Ni/^{58}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 réplicats 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}Cr sur le ^{54}Fe observée pour le réplicat 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 réplicat noté B est de 0,01% pour cet échantillon. Nous pouvons remarquer que les compositions isotopiques de fer dissous de ces réplicats 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}Cr sur le ^{54}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}Cr sur le ^{54}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}Cr sur le ^{54}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 $^{54}Cr/^{54}Fe$ 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}Ni sur le ^{58}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}Cr sur le ^{54}Fe sur 3 échantillons dissous de la mission Bonus-GoodHope. A et B désignent des réplicats de chimie*

Échantillon	Profondeur	Réplicat	$^{54}Cr/^{54}Fe$ (%)	[DFe] nmol/L	$\delta^{56}DFe$ (‰)	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 fausse 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) :

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

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

Où f_{Fe} et f_{Ni} sont respectivement les coefficients, indépendants de la masse, de la loi exponentielle de fractionnement pour Fe et Ni. M^iX 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}Fe/^{54}Fe) vs ln(^{61}Ni/^{60}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_{Fe} et f_{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 mS de la droite est déterminée par régression linéaire dans un graphique ln (^{56}Fe/^{54}Fe) vs ln (^{61}Ni/^{60}Ni) sur les IRMM (cf. **figure 22**). Ainsi, il est possible de déterminer le rapport ^{56}Fe/^{54}Fe vrai. La composition isotopique corrigée δ^{56}Fe/^{54}Fe est alors déterminée selon l'**équation 29** :

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

Équation 29.

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

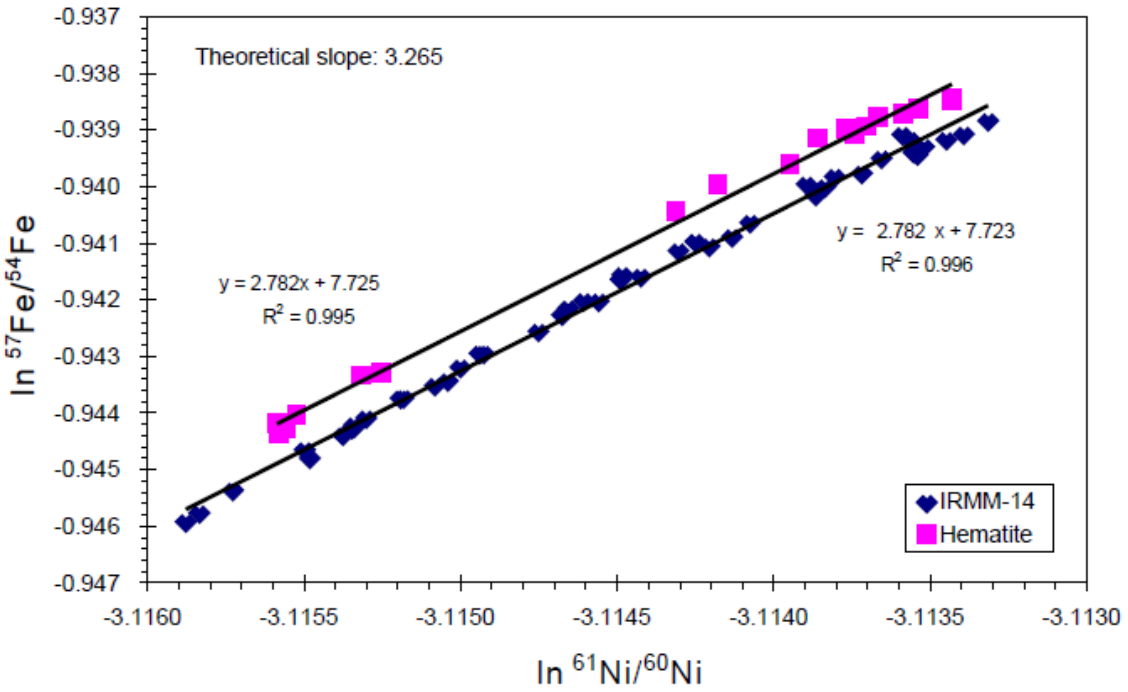


Figure 22. *Rapports non corrigés issus de mesures répétées des standards IRMM-14 et Hématite ETH dopés par une solution standard de Ni. Poitrasson et Freydier (2005)*

- *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}Fe et ^{58}Fe, mais il est

possible d'ajouter du ^{54}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 particulaires (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 chimique (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}Fe, 3,21% de ^{56}Fe, 59,18% de ^{57}Fe et de 37,50% de ^{58}Fe. Elle fut d'abord ajoutée aux échantillons particulaires (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.

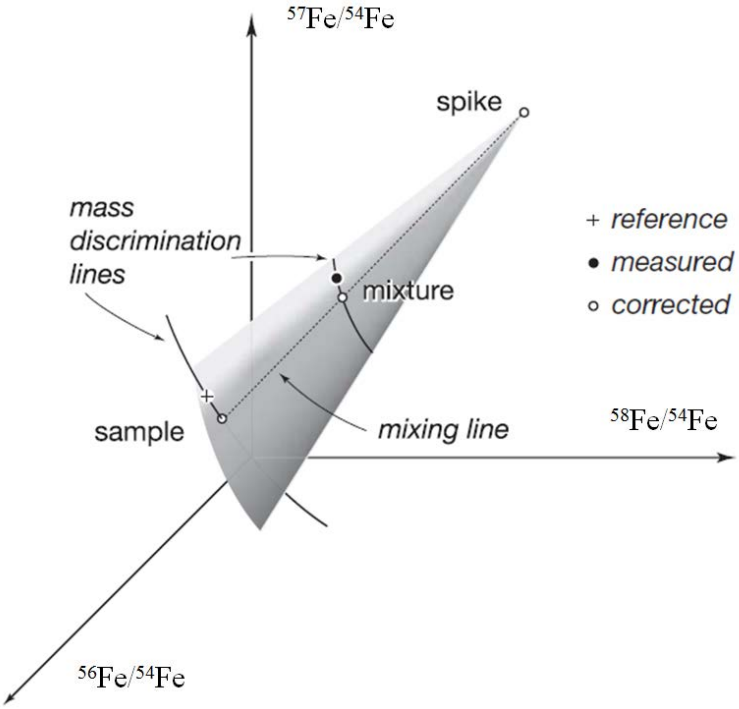


Figure 23. *Représentation de la méthode avec une solution de double spike enrichie en ^{57}Fe et ^{58}Fe permettant de retrouver la composition isotopique réelle d'un échantillon à partir de la composition isotopique du mélange échantillon -double spike. Les lois de fractionnement dépendant de la masse 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 4.10^{-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 4.10^{-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±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 réplicats 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 optimums 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 $\delta^{56}Fe_{Hem\text{-}ETH}$ = +0.52±0.07‰, (2SD, n=113), ce qui est en parfait accord avec des mesures de ce même standard par d'autres équipes de différents laboratoire à travers le monde avec une valeur moyenne de +0,53±0.07‰ (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 Freydier, 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.

- *Réplicats de prélèvement et de chimie*

Durant la campagne Bonus-GoodHope, 2 réplicats de prélèvement ont été réalisés, respectivement à environ 2035m en S3 et à environ 430m en S4. Ces réplicats montrent une reproductibilité moyenne de ±0,04‰ (respectivement ±0,018‰ et ±0,071‰). Nous avons par la suite réalisé des réplicats 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 ±0,0003 à ±0,15‰, avec une moyenne de ±0,05‰. 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**.

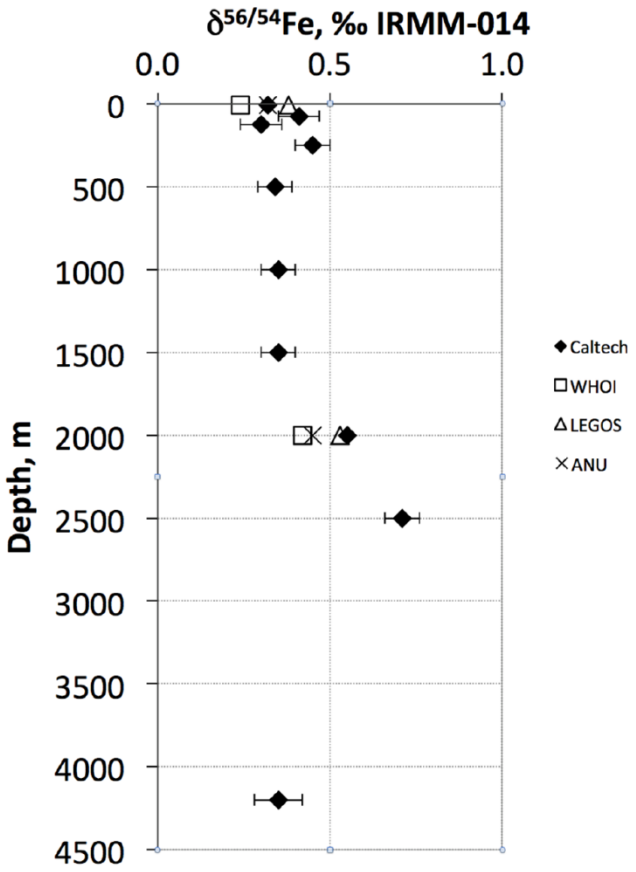


Figure 24. *Résultats de l'intercalibration GEOTRACES pour la composition isotopique du fer dissous au site BATS. Caltech (USA), WHOI (USA), LEGOS (France) et ANU (Australie) sont les 4 laboratoires ayant participé à cette intercalibration.*

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

1. Présentation générale de la zone d'étude. 83

1.1. Contexte hydrodynamique 83

1.2. Caractéristiques biogéochimiques sur la section 87

1.3. Comportement du fer dans l'océan austral 88

2. Résultats sur le fer dissous 89

3. Résultats sur le fer particulaire 92

3.1. Observation de filtres au MEB 92

3.2. Concentration et compositions isotopiques du fer particulaire 94

4. Sources et cycle du fer dans l'océan Austral, secteur Atlantique 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 δ^{56}Fe dans les eaux profondes 135

4.2.4. Evolution du δ^{56}Fe dans les eaux intermédiaires 141

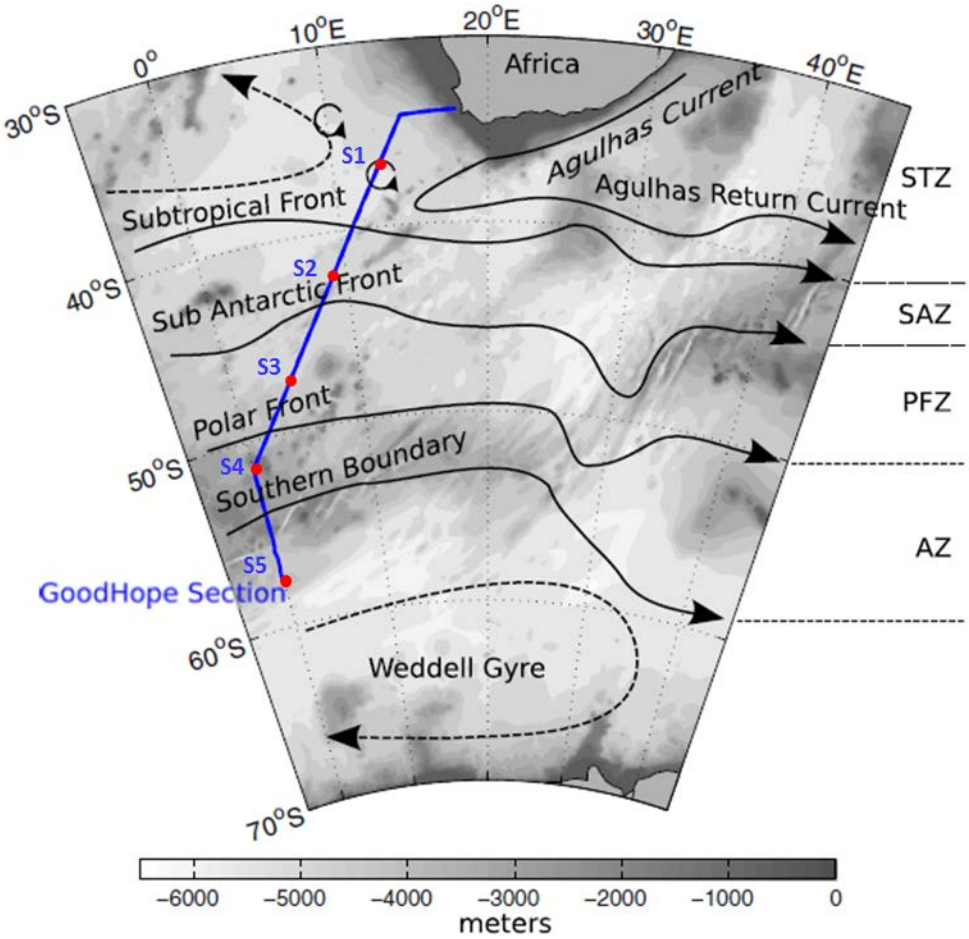
4.3. La signature isotopique du DFe peut-elle être conservée sur de longues distances ? …….. 147

4.4. Estimation de la contribution de chaque source de fer dans l'océan Austral 149

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.

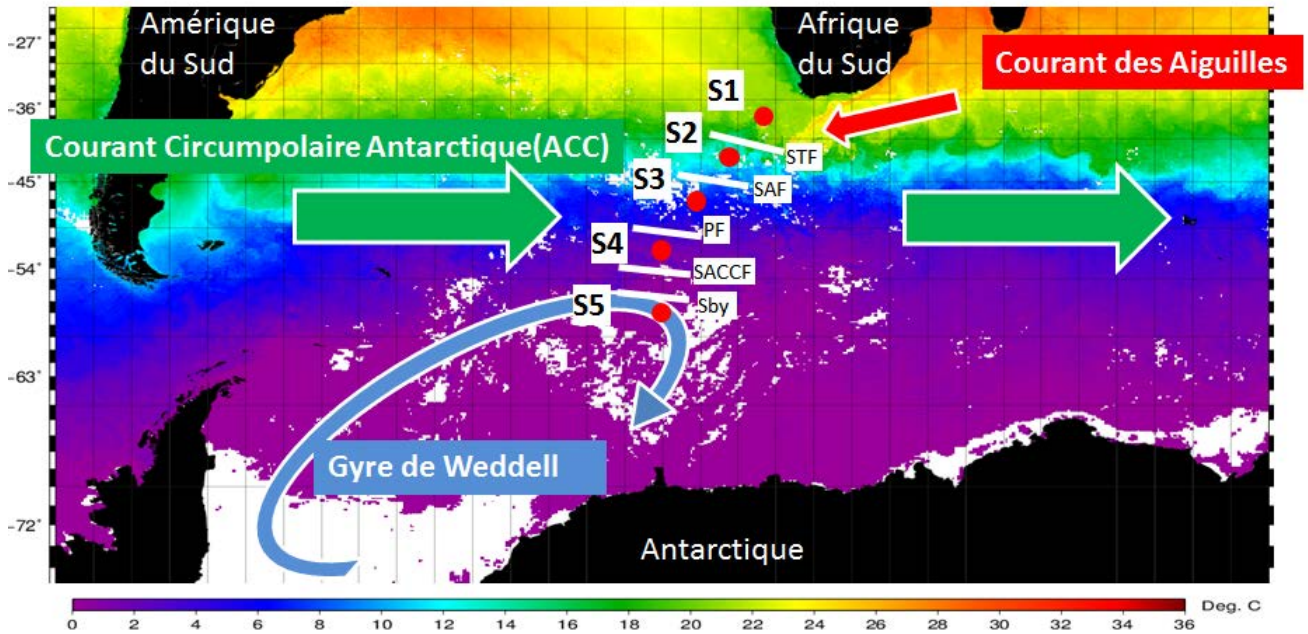


Figure 26. *Carte de température de surface(en °C) du CCAR data viewer utilisant les données du GHRSST (Group for High Resolution Sea Surface Temperature). Les stations S1 à S5 sont les stations de prélèvements pour les isotopes du fer. Vision simplifiée des principaux courants.*

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 θ>10°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 θ ~ 6°C (pour la station S3) jusqu'à 2°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 θ ~ 0°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 identifiée 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.

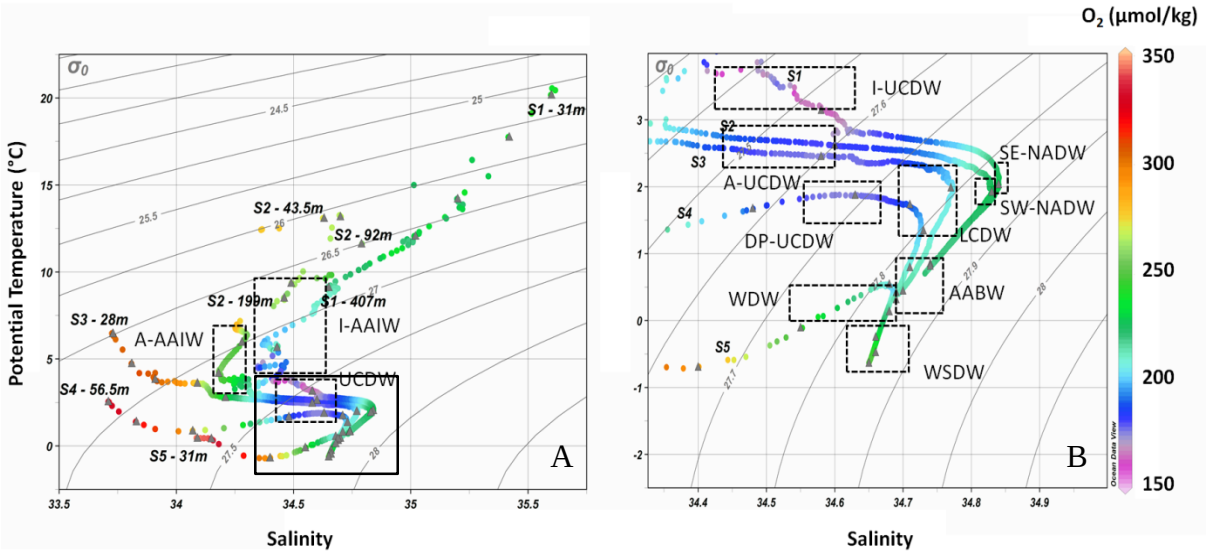


Figure 27. *A) Diagramme Température potentielle (θ en °C) vs Salinité(S). Les densités potentielles (σ_θ en kg/m^3), et les concentrations en oxygène dissous (µmol/kg) sont également représentées. B) Zoom du rectangle noir en trait plein de A). La profondeur de certains échantillons prélevés pour les 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).*

- **<u>L'eau antarctique intermédiaire (AAIW)</u>** est identifiée par un minimum de salinité (S<34.3, Arhan et al., 2011) entre 300 et 600m (σ_θ~27.11kg/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°C et des salinités élevées entre 34,6 et 35,2.

- **<u>L'eau profonde circumpolaire supérieure (UCDW)</u>** est caractérisée par un minimum d'oxygène (160-180 µmol/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**.

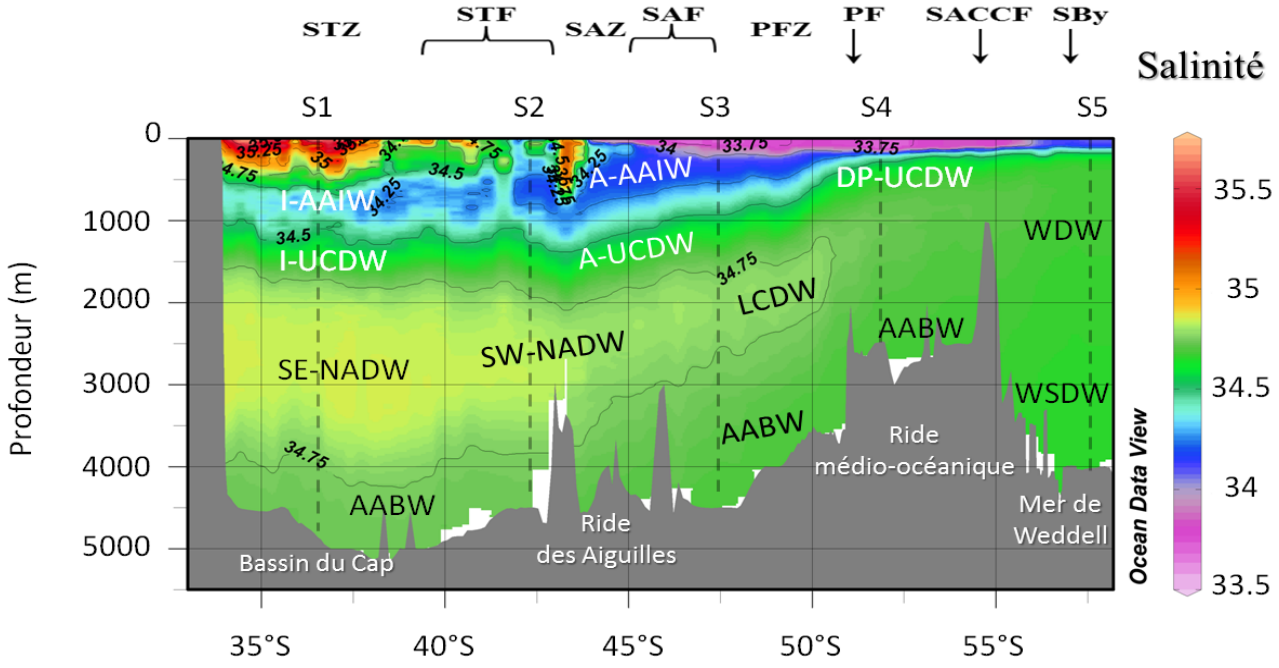


Figure 28. *Section de salinité lors de la mission Bonus-GoodHope (2008). Les principales masses d'eau et les fronts océaniques sont représentés. STZ = Zone subtropicale ; STF= Front Subtropical ; SAZ= Zone Subantarctique ; SAF= Front Subantarctique ; PFZ= Zone du Front Polaire ; PF=Front Polaire ; SACCF= 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 θ >0°C et **l'eau profonde de la mer de Weddell (WSDW)** ayant des températures θ 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 résumées 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).

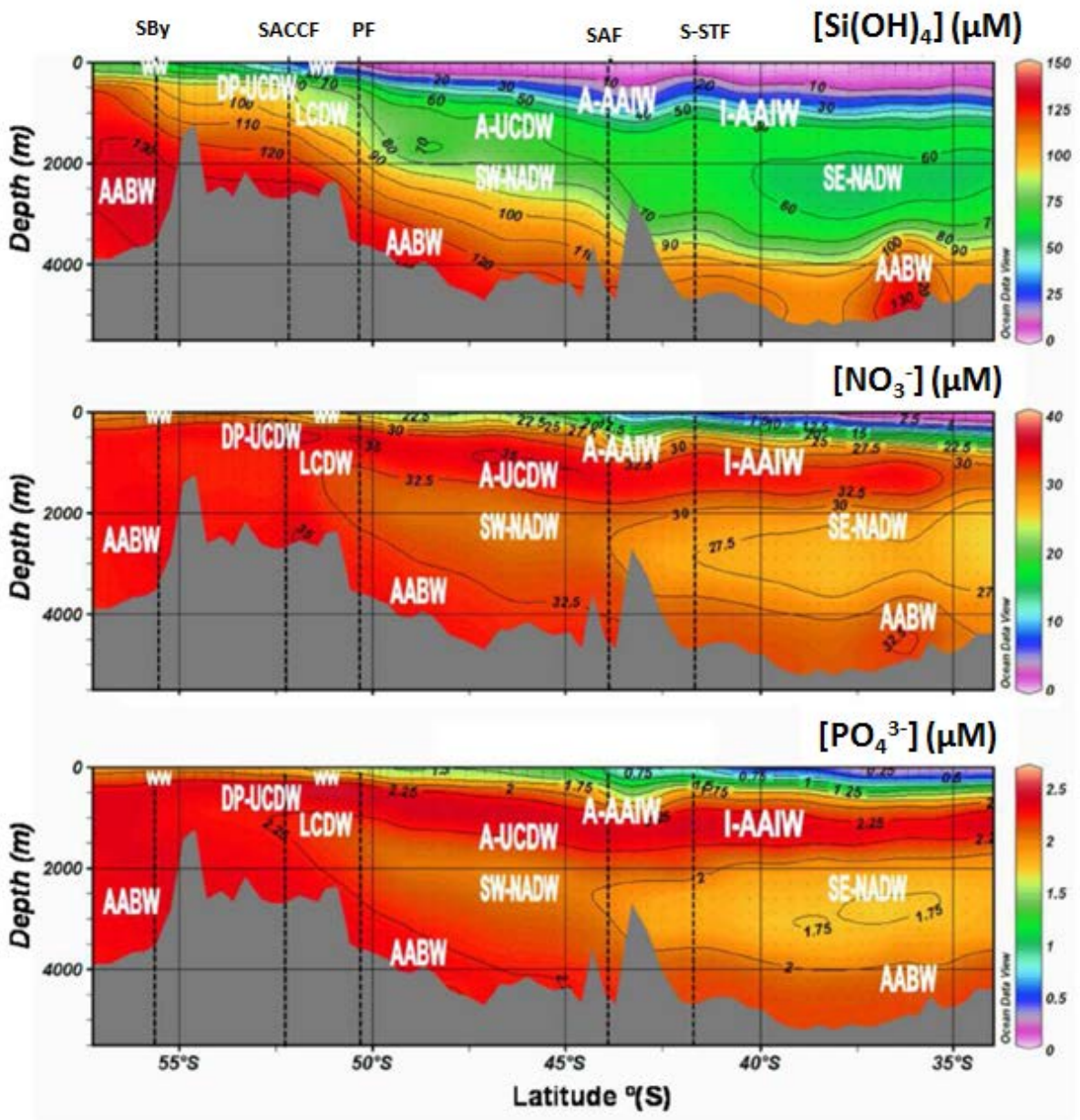


Figure 29. *Sections des concentrations en silicates ($Si(OH)_4$), nitrates (NO_3^-) et phosphates (PO_4^{3-}). L'échelle de latitude est inversée par rapport aux autres graphiques. Le sud est à gauche. D'après Le Moigne et al. (2013).*

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 (Sarthou 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 ±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 ±0,03 et ±0,09‰. La reproductibilité sur les réplicats de chimie est en moyenne de ±0,05‰ (14 duplicats et 2 triplicats), et varie de ±0,0003 à ±0,15‰, tandis que les réplicats de prélèvement montrent une reproductibilité de ±0,04‰ (n=2). C'est la reproductibilité interne (2SE) ou l'écart type entre les réplicats de chimie qui est reportée dans le **tableau 14** lorsque ceux-ci sont supérieurs à la reproductibilité externe (±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 δ^{56}DFe varient de -0,74±0,07‰ (à 205m à la station S5) à +0,47±0,07‰ (à 43m à la station S2). Sur chaque station, nous observons un enrichissement frappant en isotopes légers (δ^{56}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 (θ), salinité, densité (σ_θ), oxygène et utilisation apparente de l'eau l'oxygène (AOU) provenant des CTD sont également reportées. Les réplicats de type a, b, c sont des réplicats de chimie, tandis que ceux de type 1, 2, 3 sont des réplicats de Neptune. Les données en italiques correspondent aux moyennes des réplicats. L'incertitude sur la mesure correspond au 2SE lorsque celui-ci est supérieur à la reproductibilité externe (ici 0,07‰ pour δ^{56}DFe) obtenu sur des mesures répétées du standard Hématite-ETH. ND signifie que l'échantillon n'a pas pu être analysé correctement.*

Cast	Bouteille GoFlo	Profondeur (m)	θ (°C)	Salinité	σ_θ (kg/m^3)	[O2] (µmol/kg)	AOU (µmol/kg)	Masse d'eau	Réplicats	[DFe] (nM)	δ^{56}DFe (‰)	2SD (‰)
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)												
8	10	31	20.16	35.60	25.18	232.6	-18.7		*a*	***0.18***	***0.06***	
									b	**0.17**	**0.02**	
									moyenne	***0.18***	***0.04***	**0.09**
	8	51	17.74	35.42	25.66	230.1	-3.1		-	**0.31**	**0.18**	**0.07**
	7	102	14.19	35.20	26.31	218.7	21.6	CW	-	**0.25**	**0.10**	**0.07**
	6	203	12.05	35.02	26.60	222.9	32.6	CW	-	**0.29**	**0.09**	**0.07**
	5	407	9.10	34.65	26.84	228.9	62.2	CW	-	**0.36**	**0.21**	**0.07**
	4	763	5.65	34.43	27.16	197.4	96	I-AAIW	a	0.59	-0.18	
									b	0.59	-0.16	
									moyenne	***0.59***	***-0.17***	**0.07**
	3	1271	3.14	34.58	27.55	164.9	160.8	UCDW	a	0.60	-0.13	
									b	0.60	-0.11	
									moyenne	***0.60***	***-0.12***	**0.07**
	2	2797	2.06	34.84	27.84	225.8	108.5	SE-NADW	a	0.70	0.26	
									b	0.75	0.28	
									moyenne	***0.72***	***0.27***	**0.07**
	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	
									moyenne	***0.58***	***0.21***	**0.07**
Super 2, 8.928°E/42.469°S, station 34, Cast GoFlo 10-11-12-15, 28/02/2008, Profondeur de fond = 4500 m												
12	6-7	43.5	13.08	34.63	26.09	271.6	-7.4		-	**0.09**	**0.47**	**0.07**
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	
									moyenne	***0.13***	***0.40***	**0.07**
12	4	92	11.61	34.79	26.51	257.4	18.5		-	**0.12**	**0.02**	**0.07**
	2	127	9.35	34.49	26.67	264	19.8		-	**0.11**	**-0.04**	**0.07**
	1	199	8.49	34.46	26.78	259.9	30.1		-	**0.17**	**-0.19**	**0.07**
11	8	399	5.96	34.28	27.00	248.5	56.3	A-AAIW	-	**0.36**	**-0.20**	**0.07**
	5	619	4.17	34.18	27.13	254.1	67.2	A-AAIW	a	0.45	-0.27	
									b	0.45	-0.27	
									moyenne	***0.45***	***-0.27***	**0.07**
	1	1468	2.62	34.60	27.61	180.8	148.4	A-UCDW	a	0.60	-0.12	
									b	0.60	-0.13	
									moyenne	***0.60***	***-0.12***	**0.07**
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	
									moyenne	***0.90***	***0.17***	**0.11**
	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	
									moyenne	***0.65***	***0.28***	**0.07**
Super 3, 4.376°E/47.554°S, station 48, Cast GoFlo 20-24, 06/03/2008, Profondeur de fond = 4400 m												
24	9-10	28	6.45	33.73	26.49	301.5	-1.8		-	**0.09**	**-0.01**	**0.07**
	7-8	53.5	6.44	33.73	26.49	301.3	-1.1		-	**0.06**	ND	
	5	101	4.72	33.81	26.76	304.1	9.2		-	**0.10**	**0.26**	**0.07**
	4	152	3.81	33.91	26.94	304.2	13.9		-	**0.10**	**-0.13**	**0.07**
	3	253	3.60	34.09	27.11	272.2	49.6	A-AAIW	-	**0.22**	**-0.23**	**0.07**
	2	504	2.78	34.21	27.28	235.2	100	A-AAIW	a	0.29	-0.39	

									b	0.30	-0.35	
									moyenne	***0.30***	***-0.37***	**0.07**
	1	1088	2.45	34.58	27.61	175.4	154.7	A-UCDW	1	0.55	-0.25	
									2	0.55	-0.19	
									moyenne	***0.55***	***-0.22***	**0.07**
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	
									moyenne	***0.67***	***-0.03***	**0.07**
	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	
									moyenne	***0.68***	***-0.02***	**0.07**
	1	4068	0.44	34.70	27.86	212.9	136.5	AABW	1	0.52	0.06	
									2	0.52	0.02	
									moyenne	***0.52***	***0.04***	**0.07**
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)												
32	9-10	56.5	2.54	33.71	26.90	329.7	-0.3		-	**0.05**	**-0.07**	**0.07**
	7-8	130	1.38	33.83	27.08	323.1	14.4		-	**0.05**	**-0.17**	**0.07**
	6	173	0.86	34.07	27.31	279	58.8		-	**0.15**	**-0.52**	**0.07**
	5	275	1.67	34.48	27.59	188.1	148.1	DP-UCDW	-	**0.25**	**-0.61**	**0.07**
	4	428	1.87	34.63	27.69	175.3	158.4	DP-UCDW	-	**0.28**	**-0.66**	**0.07**
	3	433	1.87	34.63	27.69	175.3	158.4	DP-UCDW	-	**0.27**	**-0.71**	**0.07**
	2	764	1.73	34.71	27.77	186.8	147.5	LCDW	a	0.35	-0.45	
									b	0.35	-0.53	
									moyenne	***0.35***	***-0.49***	**0.11**
	1	1150	1.34	34.73	27.81	199.1	139.4	LCDW	-	**0.42**	**-0.29**	**0.07**
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	
									moyenne	***0.45***	***-0.19***	**0.15**
	1	2488	0.31	34.69	27.85	212.3	136.5	AABW	-	**0.63**	**-0.22**	**0.07**
Super 5, 0.038°W/57.552°S, station 78, Cast GoFlo 34-37, 15/03/2008, Profondeur de fond = 3930 m.												
37	1-2	31	0.44	34.09	27.35	343.4	4.9		-	**0.05**	**-0.08**	**0.07**
	3-4	82	0.41	34.15	27.40	338.9	9.5		-	**0.09**	**0.04**	**0.07**
	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	
									moyenne	**0.29**	**-0.74**	**0.07**
	7	409	0.54	34.68	27.82	205.5	140.7	WDW	a	0.37	-0.58	
									b	0.37	-0.55	
									moyenne	**0.37**	**-0.57**	**0.07**
	8	717	0.42	34.69	27.84	200.8	146.6	WDW	-	**0.50**	**-0.27**	**0.07**
	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	
									moyenne	**0.45**	**-0.35**	**0.07**
	10	2150	-0.25	34.66	27.86	231.1	123.3	WSDW	-	**0.70**	**-0.09**	**0.07**
34	5	3051	-0.48	34.66	27.87	241.8	115.5	WSDW	*a*	0.54	-0.25	
									b	0.54	-0.20	
									moyenne	**0.54**	**-0.22**	**0.07**
	1	3916	-0.64	34.65	27.87	248.6	110.8	WSDW	-	**0.54***	**-0.19***	**0.07***

* 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 (PAl) 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 PAl et une faible concentration en Chl a), et le deuxième à 29m de profondeur (avec moins de PAl 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 PAl et dans le maximum de Chl a). La localisation des échantillons est représentée sur la **figure 30**.

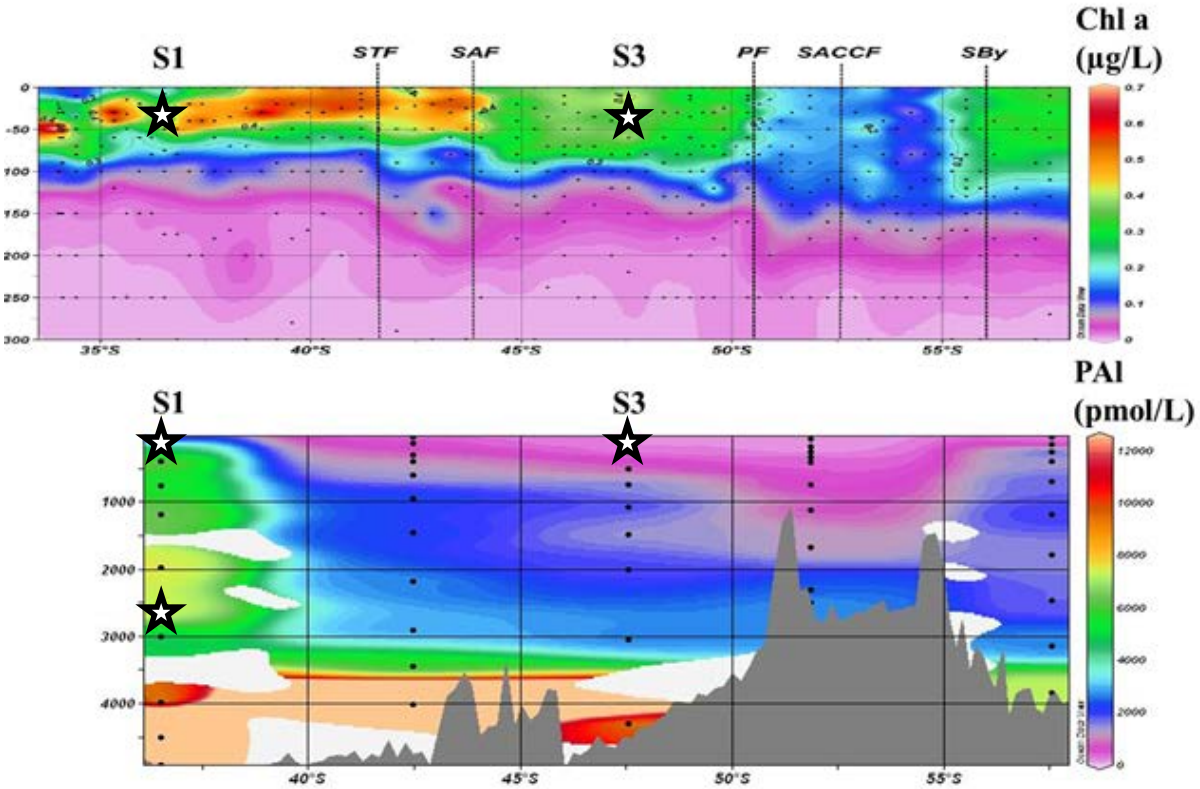


Figure 30. *Localisation des filtres observés au MEB (étoiles blanches). Les concentrations en Chlorophylle a (Chl a en haut), et en aluminium particulaire (PAl, en bas) permettent de choisir des échantillons se trouvant dans des environnements contrastés. STF = front subtropical, SAF = front subantarctique, 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)*

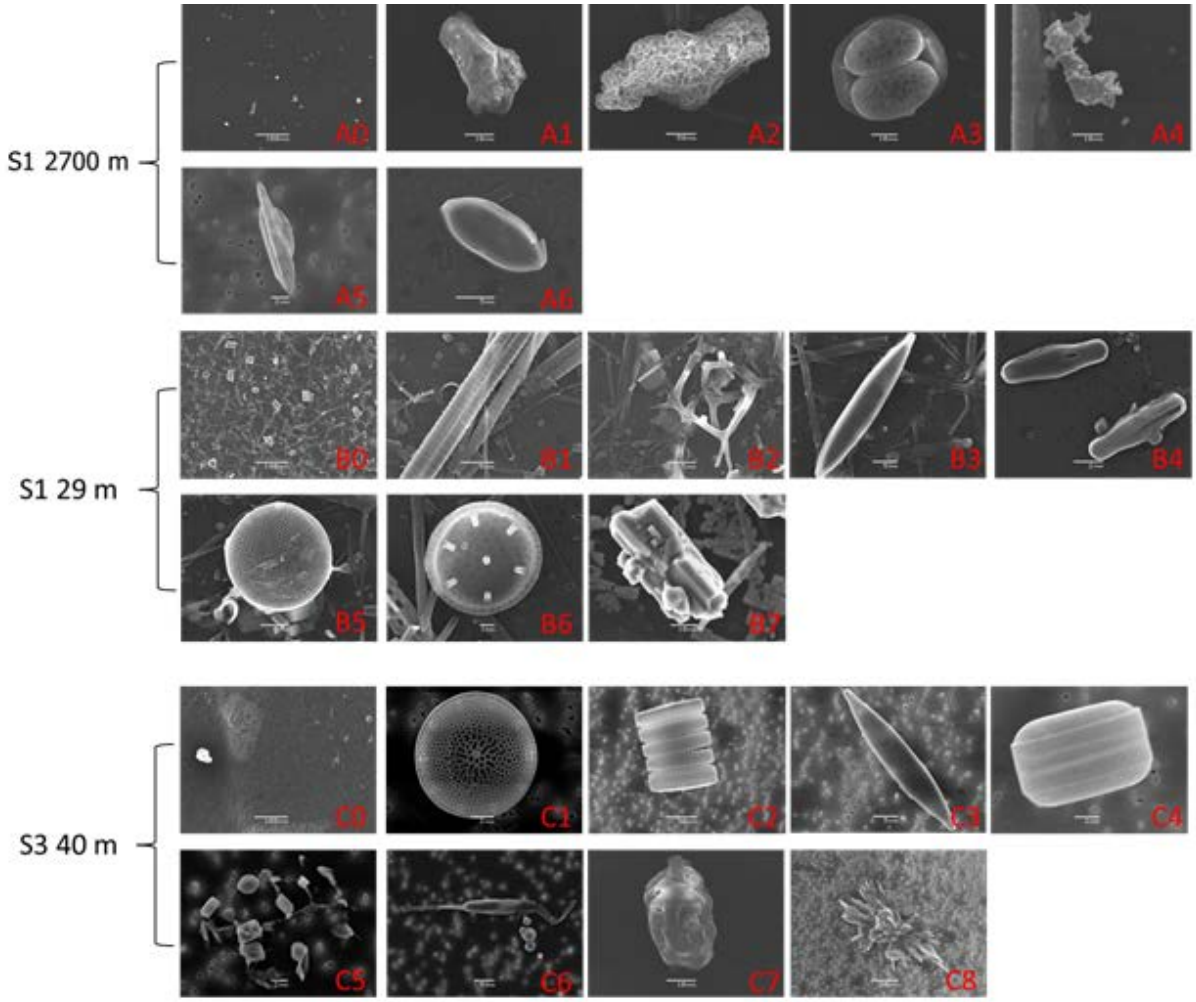


Figure 31. *Photographies des filtres observés au MEB en électrons secondaires. Vue d'ensemble du filtre en A0, B0 et C0. Zooms sur des formes particulières (de quelques µm de diamètre) en A1, A2…B1, B2…C1, C2…*

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 ($CaSO_4$).

De manière qualitative, l'observation de ces filtres confirme les résultats de Chl *a* et de PAl, 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 δ^{56}PFe sont présentés dans le **tableau 15**. Les incertitudes sur la mesure varient entre ±0,03 et ±0,12‰ en termes d'erreur interne (2SE), et la reproductibilité externe est fixée à ±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 ±0,07 et de ±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 (±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 0,11nmol/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 δ^{56}PFe sont relativement homogènes sur toute la section avec des valeurs allant de -0,04±0,11‰ (à 764m à la station 4) à +0,32±0,07‰ (à 62m à la station S2) et une valeur moyenne sur l'ensemble des stations de +0,11±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±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 réplicats chimie. Les réplicats de chimie (a, b, c) et les réplicats Neptune (1,2,3) sont indiqués.*

Profondeur (m)	Masse d'eau	Réplicats	[PFe] (nM)	δ^{56}PFe (‰)	2SD (‰)
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)					
31		-	**0.48**	**0.09**	**0.09**
51		-	**0.95**	**0.17**	**0.07**
102	CW	-	**1.03**	**0.04**	**0.07**
203	CW	-	**2.25**	**0.09**	**0.09**
407	CW	-	**1.32**	**0.06**	**0.10**
763	I-AAIW	-	**1.91**	**0.02**	**0.08**
1271	UCDW	-	**1.78**	**0.04**	**0.07**
2797	SE-NADW	-	**1.53**	**0.09**	**0.07**
4068	AABW	1	4.11	0.09	
		2	4.11	0.09	
		3	4.11	0.07	
		moyenne	***4.11***	***0.08***	**0.07**
Super 3, 4.376°E/47.554°S, station 48, Cast GoFlo 20-24, 06/03/2008, Profondeur de fond = 4400 m					
28		a1	0.57	0.15	
		a2	0.57	0.17	
		b1	0.57	0.22	
		b2	0.57	0.14	
		moyenne	***0.57***	***0.17***	**0.07**
53.5		1	0.20	0.08	
		2	0.20	0.10	
		3	0.20	0.08	
		moyenne	***0.20***	***0.08***	**0.07**
101		-	**0.13**	**ND**	
152		-	**0.22**	**ND**	
253	A-AAIW	1	0.27	0.29	
		2	0.27	0.20	
		moyenne	***0.27***	***0.25***	**0.07**
504	A-AAIW	1	0.49	0.21	
		2	0.48	0.22	
		moyenne	***0.49***	***0.22***	**0.07**
1088	A-UCDW	1	0.55	0.17	
		2	0.55	0.13	
		moyenne	***0.55***	***0.15***	**0.07**
2034	LCDW	1	0.66	0.17	
		2	0.66	0.12	
		moyenne	***0.66***	***0.15***	**0.07**
2040	LCDW	1	0.67	0.05	
		2	0.66	0.06	
		moyenne	***0.66***	***0.05***	**0.07**
4068	AABW	a1	1.07	0.10	
		a2	1.07	0.11	
		b1	1.13	0.23	
		b2	1.12	0.22	
		moyenne	***1.10***	***0.16***	**0.14****
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)					
56.5		1	0.11	0.00	
		2	0.11	0.08	
		3	0.11	0.07	
		moyenne	***0.11***	***0.05***	**0.08**
130		-	**0.11**	**ND**	
173		-	**0.24**	**0.10**	**0.11**
275	DP-UCDW	-	**0.28**	**0.02**	**0.11**
428	DP-UCDW	-	**0.25**	**-0.01**	**0.12**
433	DP-UCDW	-	**0.28**	**ND**	
764	LCDW	-	**0.35**	**-0.04**	**0.11**
1150	LCDW	-	**0.47**	**ND**	
1671	LCDW	-	**0.48**	**0.15**	**0.08**
2488	AABW	-	**1.04**	**ND**	

Profondeur (m)	Masse d'eau	Réplicats	[PFe] (nM)	δ^{56}PFe (‰)	2SD (‰)
Super 2, 8.928°E/42.469°S, station 34, Cast GoFlo 10-11-12-15, 28/02/2008, Profondeur de fond = 4500 m					
43.5		-	**0.28**	**NA**	
62.5		1	0.19	0.32	
		2	0.19	0.33	
		3	0.19	0.31	
		moyenne	***0.19***	***0.32***	**0.07**
92		-	***0.27***	***ND***	
127		1	0.36	0.22	
		2	0.36	0.23	
		3	0.36	0.28	
		moyenne	***0.36***	***0.24***	**0.07**
199		1	0.56	0.19	
		2	0.55	0.12	
		moyenne	***0.55***	***0.16***	**0.07**
399	A-AAIW	1	0.33	0.19	
		2	0.33	0.19	
		moyenne	***0.33***	***0.19***	**0.07**
619	A-AAIW	1	0.52	0.17	
		2	0.51	0.13	
		moyenne	***0.51***	***0.15***	**0.07**
1468	A-UCDW	1	0.90	0.08	
		2	0.89	0.04	
		moyenne	***0.90***	***0.06***	**0.07**
2930	SW-NADW	1	0.74	0.14	
		2	0.73	0.09	
		moyenne	***0.73***	***0.11***	**0.07**
4018	AABW	-	**1.82**	**0.12**	**0.07**
Super 5, 0.038°W/57.552°S, station 78, Cast GoFlo 34-37, 15/03/2008, Profondeur de fond = 3930 m.					
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 particulaires 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^3/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 considèrerons 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**.

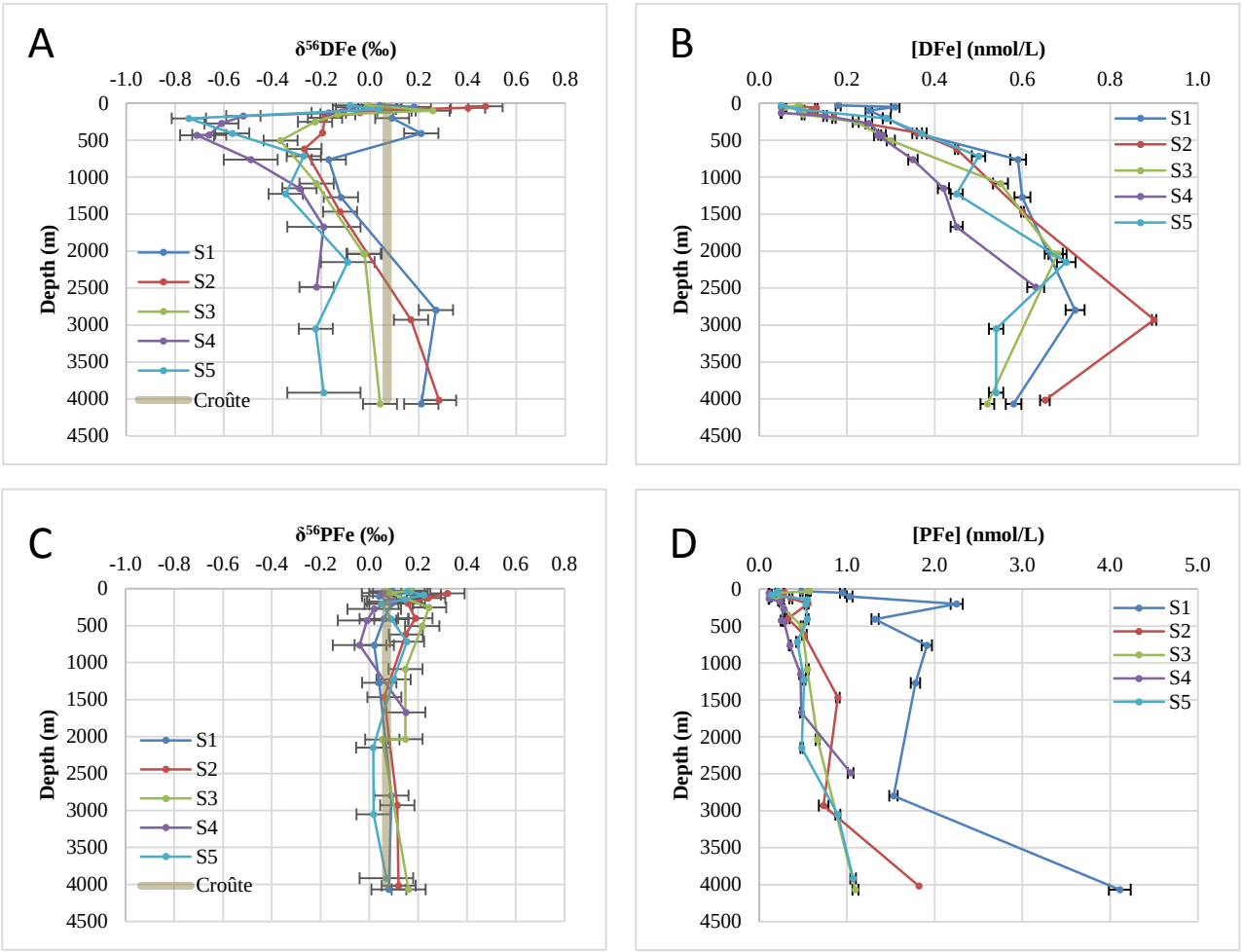


Figure 32. *Profils en fonction de la profondeur (A) des compositions isotopiques et (B) des concentrations de fer dissous ; et (C) des compositions isotopiques et (D) des concentrations de fer particulaire mesurées lors de la mission Bonus-GoodHope de 2008. Les points et lignes bleus, rouges, verts, 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±0,02‰, Poitrasson 2006). Les barres d'erreurs reportées sur les profils A et C correspondent soit à la reproductibilité externe mesurée sur les hématites (±0,07‰, 2SD), soit à l'erreur interne (2SE) lorsque celle-ci est supérieure au 2SD, soit à 2 fois l'écart-type mesuré sur les réplicats de chimie. Les barres d'erreurs sur les profils B et D correspondent à la reproductibilité externe (3%, 2SD) mesurée sur les réplicats de chimie.*

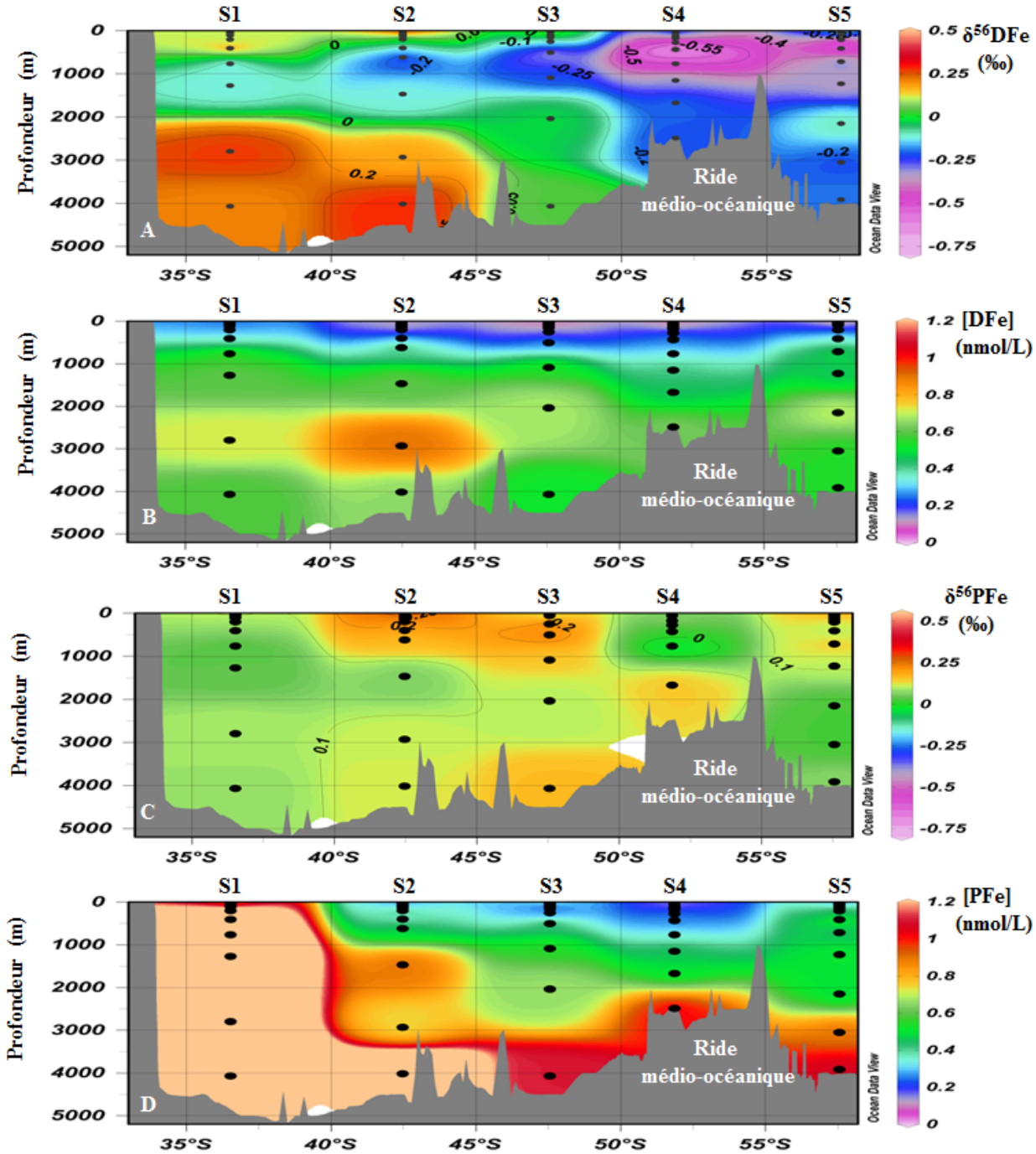


Figure 33. *Sections en fonction de la latitude des compositions isotopiques de fer dissous (A) et particulaire (C), et des concentrations en fer dissous (B) et particulaire (C) lors de la mission Bonus-GoodHope de 2008. Ces figures ont été réalisées avec le logiciel Ocean Data View (Schlitzer, 2009)*

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 [PAl] et [PTi]) que nous avons mesurées à l'Element XR sur les filtres de la mission BGH.

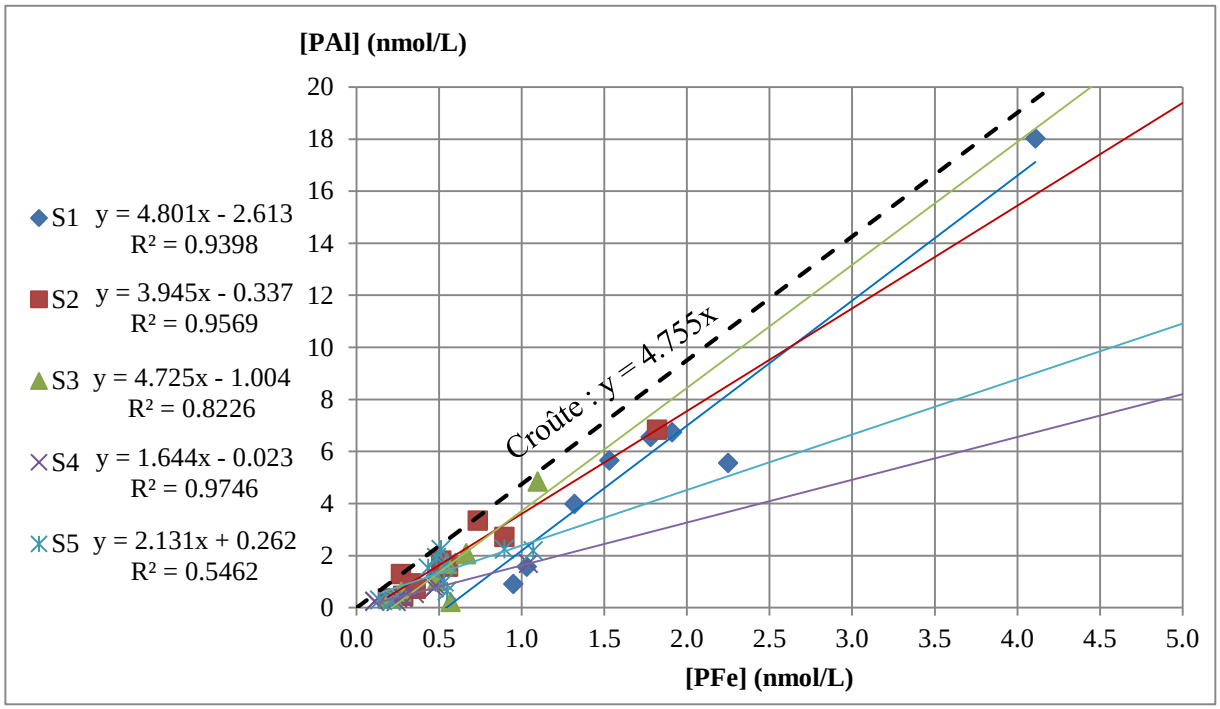


Figure 34. *Concentrations en Al particulaire (PAl) en fonction des concentrations en fer particulaire (PFe). Les couleurs des points et des courbes de tendance définissent les mêmes stations que sur la figure 33. La droite en pointillé noire symbolise le rapport crustal Al/Fe (Taylor et McLennan, 1995).*

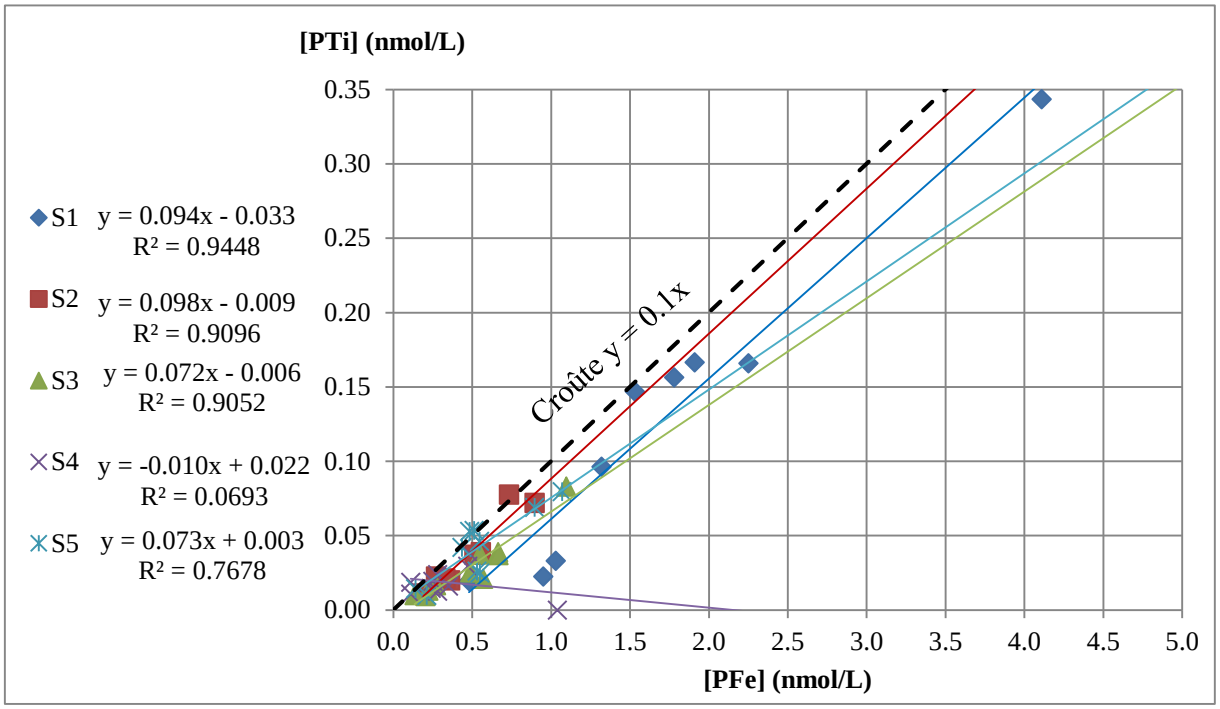


Figure 35. *Concentrations en Ti particulaire (PTi) en fonction des concentrations en fer particulaire (PFe). Les couleurs des points et des courbes de tendance définissent les mêmes stations que sur la figure 33. La droite en pointillés noirs symbolise le rapport crustal Ti/Fe (Taylor et McLennan, 1995).*

Dans les graphiques [PAl] 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 [PAl] 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 PAl 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 :

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

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±2%, 67±2%, 51±1%, 34±1% et 55±2% respectivement de S1 à S5 ; et pour les calculs effectués avec le Ti : 66±4%, 74±6%, 58±3%, 68±5% et 79±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.

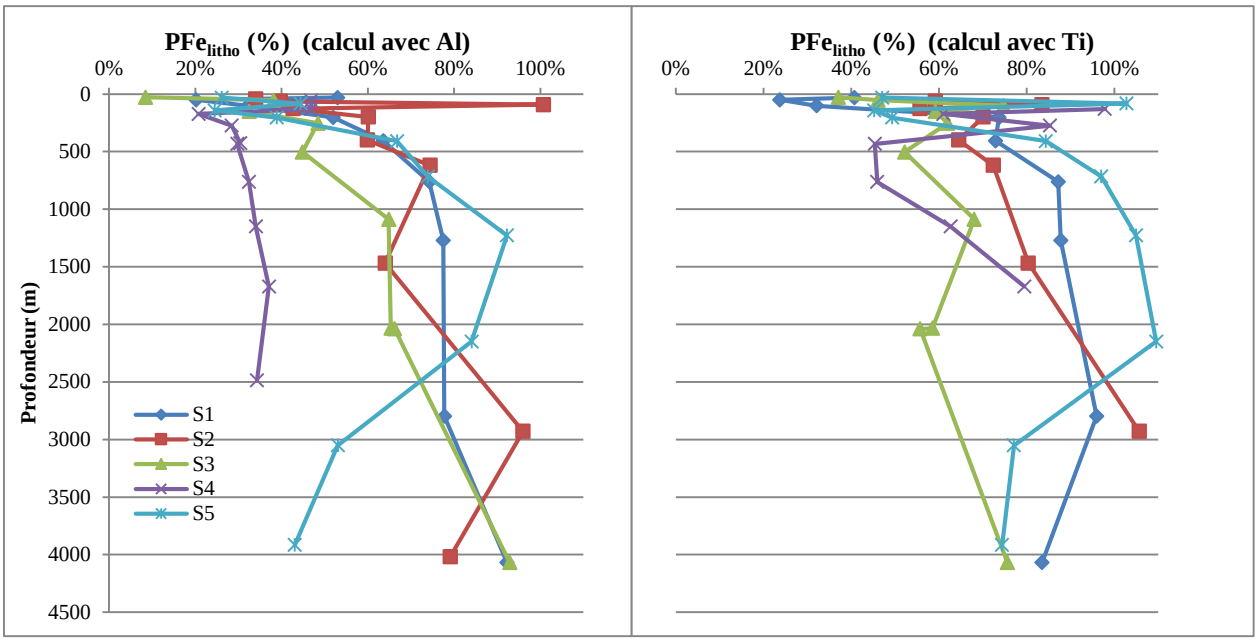


Figure 36. *Profils des fractions lithogénique du fer particulaire exprimée en pourcentage déterminées grâce aux rapports crustaux Al/Fe (à gauche) et Ti/Fe (à droite) de Taylor et McLennan (1995). Le code couleur utilisé pour chaque station est identique aux figures 33, 35 et 36.*

Les différences observées entre les calculs peuvent suggérer soit que les rapports crustaux PAl/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 δ^{56}PFe = +0,11±0,02‰ (2SD) sur l'ensemble des échantillons, valeur qui est très proche de celle de la valeur crustale de +0,07±0,02‰ (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[3] 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 2.10^{-6} et 2.10^{-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

[3] 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 (>1µm) mesurées durant la campagne BGH (Planchon et al., 2013) présentent un maximum de 3,6µmol/L pour la station S2 à 30m de profondeur et de 3,57 et 3,39µmol/L pour la station S3 respectivement entre 20 et 50m de profondeur. Pour la station S2 nous considèrerons donc l'échantillon situé à 43,5m de profondeur (à 96 pmol/L de PFe authigénique), et ceux situés à 28 et 53,5m de profondeur pour la station S3 (respectivement à 48 et 77 pmol/L de PFe authigénique). Nous obtenons ainsi un rapport PFe/POC (en moles de Fe/ moles de POC) pour la station S2 de $2,7.10^{-5}$, et de $1,4.10^{-5}$ et $2,3.10^{-5}$ 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 $1,73.10^{-4}$ en S1, $2,97.10^{-5}$ en S4 et $2,59.10^{-5}$ 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 nmol/L en S4 à 4,11nmol/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 δ^{56}DFe sur les échantillons à 2797m et 4068m en S1 et à 4018m en S2 sont respectivement de +0,27±0,07‰ (2SD), +0,21±0,07‰ (2SD) et de +0,28±0,07‰ (2SD), soit une moyenne de **δ^{56}DFe = +0,25±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 δ^{56}DFe de +0,22±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 δ^{56}DFe = +0,37±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 δ^{56}DFe entre -0,03 et +0,53‰ (Labatut et al., 2014). De plus les δ^{56}DFe mesurés au niveau de la PNG sont systématiquement plus lourdes que les δ^{56}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 δ^{56}DFe et le δ^{56}PFe au niveau de la PNG est de +0,27±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 **δ^{56}PFe est de +0,10±0,05‰ (2SD, n=3)**. La différence entre la composition isotopique du DFe et celle du PFe est donc de **+0,15±0,07‰ (2SD, n=3)**. Cette valeur, ajoutée à celle des δ^{56}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 δ^{56}DFe = +0,04±0,07‰, -0,22±0,07‰ et -0,19±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 (δ^{56}PFe = +0,16±0,07‰ et +0,07±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**).

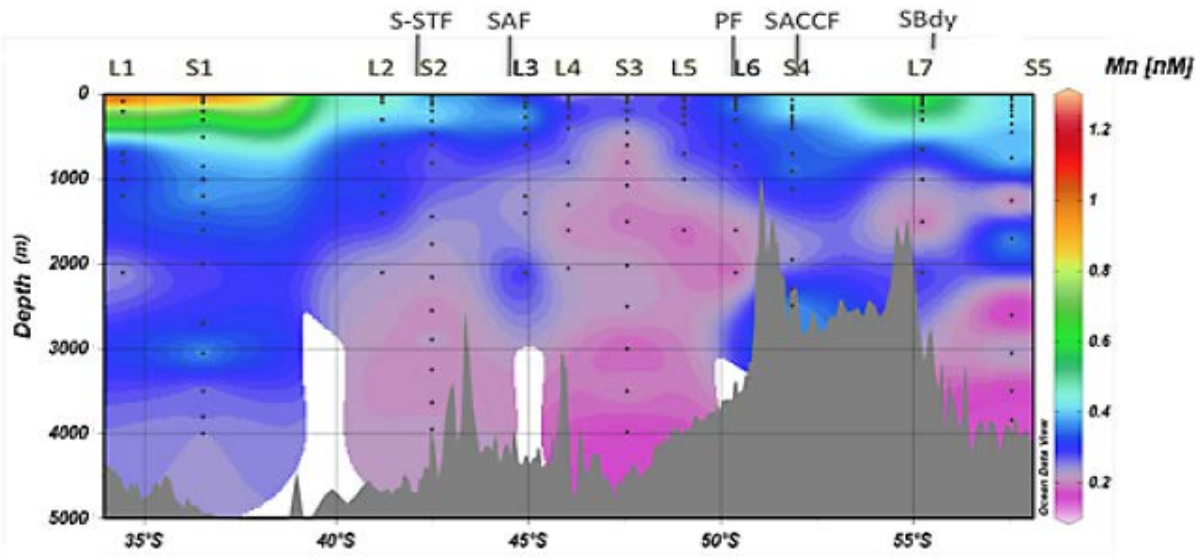


Figure 37. *Concentrations en Manganèse dissous pendant la mission Bonus-GoodHope de 2008. Les points noirs indiquent les positions des échantillons. D'après (Boye et al., 2012)*

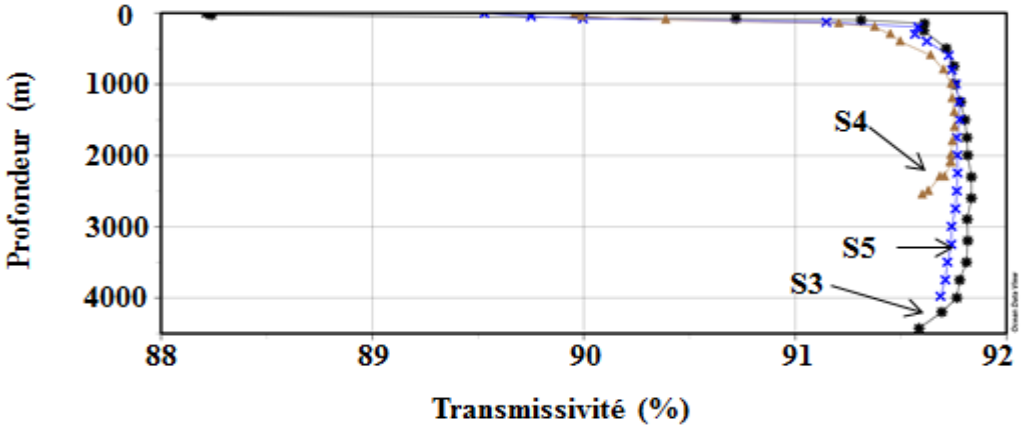


Figure 38*.Transmissivité en fonction de la profondeur lors de la mission Bonus-GoodHope sur les stations S3, S4 et S5(les stations S1 et S2 ne sont pas représentées car la transmissivité pour ces 2 stations avait été mesurée avec un capteur différent des stations S3 à S5).*

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±0,03‰ (Conway et John, 2014), tandis que les compositions isotopiques des fluides initiaux varient de -0.13 à-0,67‰ en δ^{56}DFe et de -0,09 à +1,29‰ en δ^{56}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±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±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±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 continental 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±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 δ^{56}DFe est stabilisé). Pour cela, nous considèrerons 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** :

$$\delta^{56}DFe_{S4-2488m} = x\left(\delta^{56}DFe_{Hydroth}\right) + (1-x)(\delta^{56}DFe_{croûte}) \qquad \textbf{Équation 32.}$$

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±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 (δ^{56}DFe = +0,25±0,05‰). La composition isotopique de la source hydrothermale aurait alors été de -0,69±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 δ^{56}DFe du fluide hydrothermal initial. Nous supposerons donc que **la signature isotopique d'origine**

hydrothermale dans cette région peut être comprise entre -0,51±0,17‰ et -0,69±0,17‰, soit en moyenne **-0,60±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** :

$$\delta^{56}DFe_{mesuré} = x(\delta^{56}DFe_{Pôle1}) + (1-x)(\delta^{56}DFe_{Pôle2}) \qquad \textbf{Équation 33.}$$

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±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±0,05‰. Nous obtenons ainsi une valeur de x correspondant à la proportion de fer dissous issu de la DIR de 11±5% en S3 à 4068m. Ce mélange serait donc dominé par la libération non réductrice du fer à hauteur de 89±5% en S3. Pour la station S5, la proportion de fer dissous issu de la DIR serait de 24±5%, soit une contribution de 76±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±0,009 nmol/L en S1 à 31m
- 0,096±0,004 nmol/L en S2 à 43m et 0,075±0,003 nmol/L en S2 à 63m
- 0,048±0,002 nmol/L en S3 à 28m
- 0,052±0,002 nmol/L en S4 à 56m
- 0,055±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 supposerons 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 ($\delta^{56}PFe_{litho}$) ainsi que celle d'origine biologique ($\delta^{56}PFe_{bio}$) grâce à l'**équation 34** appliquée aux 2 échantillons considérés, et en supposant que le système est fermé :

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

Équation 34.

Où $[PFe]_{i\ total}$ et $\delta^{56}PFe_{i\ total}$ représentent respectivement la concentration et la composition isotopique en fer particulaire total que nous avons mesuré dans l'échantillon i, et $[PFe]_{i\ litho}$ et $[PFe]_{i\ bio}$ 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** :

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

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
δ^{56}PFe (‰)	0,09±0,09	0,17±0,07				
Proportion PFe litho	53%	20%				
			$\delta^{56}PFe_{litho}$ (‰)	**$\delta^{56}PFe_{bio}$ (‰)**		
			-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
δ^{56}PFe (‰)	0,17±0,07	0,08±0,07				
Proportion PFe litho	8%	38%				
			$\delta^{56}PFe_{litho}$ (‰)	**$\delta^{56}PFe_{bio}$ (‰)**		
			-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
δ^{56}PFe (‰)	0,16±0,07	0,22±0,07				
Proportion PFe litho	26%	44%				
			$\delta^{56}PFe_{litho}$ (‰)	**$\delta^{56}PFe_{bio}$ (‰)**		
			+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 δ^{56}PFe du PFe lithogénique et du phytoplancton semblent identiques entre les domaines subtropicaux et de l'ACC avec un $\delta^{56}PFe_{litho}$ = -0,02±0,27‰ (2SD) en S1 et de -0,10±0,31‰ (2SD) en S3 et un $\delta^{56}PFe_{bio}$ = +0,21±0,14‰ (2SD) en S1 et de +0,20±0,10‰ (2SD) en S3. La station S5 présente un $\delta^{56}PFe_{bio}$ = +0,07±0,24‰ (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 $\delta^{56}PFe_{litho}$ de la station S5 est estimée à +0,41±0,43‰ (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 ~0 et +0,80‰ (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‰ (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‰ (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 **$\delta^{56}PFe_{phyto}$=+0,13±0,10‰ (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 (δ^{56}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 particulaire 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±0,07‰ à l'état initial à 63m et de +0,47±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 **$\Delta^{56}Fe_{Phyto-DFe}$= -0,19±0,32‰ (2SD)** au niveau de la station S2. Bien que l'incertitude sur le calcul soit élevée (±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 $\Delta^{56}Fe_{Phyto-DFe}$ entre -0,25±0,10‰ et -0,08±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 particulaire 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 δ^{56}PFe et le δ^{56}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 **$\Delta^{56}Fe_{Phyto-DFe}$ =+0,18±0,11‰ (2SD) en S3, +0,12±0,12‰ (2SD) en S4 et de +0,24±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 (Sarthou 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 ($\delta^{56}PFe_{bio}$) ont été estimées à +0,20±0,10‰ et +0,07±0,24‰ 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 **$\Delta^{56}Fe_{Phyto\text{-}SW\ DFe}$ =+0.21±0.15‰ (2SD) en S3 et de +0.14±0.29‰ (2SD) en S5.** Ces estimations sont en accord avec celles calculées précédemment (+0,18±0,11‰ (2SD) en S3 et +0,24±0,11‰ (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 evidence different internal iron sources in the intermediate and deep Ocean. (Abadie et al., submitted)

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

Cyril Abadie[1]†, Francois Lacan[1], Amandine Radic[1], Catherine Pradoux[1], Franck Poitrasson[2].

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

[2] 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 (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[1], 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[1].

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[2], as previously proposed for thorium and protactinium[3], Rare Earth Elements[4,5], and copper[6]. 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[2,7–16]. 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[16–24]. Hence, such isotopic fractionations may also bring additional constraints on the iron cycle within the water column.

Very few studies reported dissolved δ^{56}Fe (δ^{56}DFe) values in the open ocean so far. Dissolved δ^{56}Fe range from -0.13 to +0.21±0.08‰ in the South-Eastern Atlantic[7], from -1.35±0.03‰ to +0.80±0.06‰ in the North Atlantic[11,12], and from -0.03±0.07‰ to +0.58 ± 0.08‰ in the Equatorial Pacific[2,9]. 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[25]), the flows across the section are dominated by eastwards currents, the Antarctic Circumpolar Current (ACC) and the Northern limb of the Weddell Gyre[25]. Figure 2b displays the hydrographic properties, potential temperature, salinity and dissolved O_2 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^{-1} (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 δ^{56}DFe values become more negative when going from the subtropical domain in S1 to the South in the ACC domain (S4). These δ^{56}DFe negative values remain in the Weddell Gyre, in S5.

Discussion

Origin of the δ^{56}DFe minimum at intermediate depths. For all stations, a prominent feature of our dataset lies with a minimum in δ^{56}DFe at intermediate depths ranging from -0.74 ± 0.07‰ in S5 to +0.17 ± 0.07‰ 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 δ^{56}DFe studies have been conducted, notably in the North Atlantic[11] and in the Equatorial Pacific[2,9].

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 θ, S and dissolved O_2 properties of the waters carrying the δ^{56}DFe minimum, as displayed in Fig. 2b. For stations S2 and S3, the δ^{56}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 δ^{56}DFe value within uncertainties (-0.17±0.07‰ at 763m and -0.12±0.07‰ 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 δ^{56}DFe minimum is found at 205m, in subsurface Weddell Gyre waters. One could argue that a northward dilution (from S5) of the δ^{56}DFe minimum through mixing with the overlying and/or underlying water masses along the section could lead to observed δ^{56}DFe distribution. However, mixing calculations (not shown) based primarily on θ-S, but also secondarily on O_2 and nutrients, indicate that such water masses mixing cannot explain the δ^{56}DFe minima. b) Whereas water masses flow along surfaces of equal neutral densities, the δ^{56}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 δ^{56}DFe minimum at

each station. The θ-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 θ-S properties, [S1], [S2-S3], [S4] and [S5], which do not overlap. This unambiguously indicates that the δ^{56}DFe minima are found in distinct water masses (wherever the actual δ^{56}DFe minima are located in the ranges defined above). Similarly, Supplementary Figure 2 shows that the δ^{56}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 δ^{56}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[26]. Therefore the flows in the depth range of our observed δ^{56}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 (εNd) data from the present cruise[27], but also from three other cruises in the same area (ANT XV/2, ANT XV/3 and ANT XVI/3)[28] 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 (δ^{56}DFe) and Fig. 4 (salinity, neutral density, O2 and apparent oxygen utilization), one could have the impression that the δ^{56}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[29]. Measurements of dissolved Fe(II) during the BGH cruise[30] 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 δ^{56}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 δ^{56}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[31]. This implies that the δ^{56}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 δ^{56}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 δ^{56}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, δ^{56}DFe are plotted as a function of AOU in Supplementary Figure 3. The minimum of δ^{56}DFe only corresponds to the maximum of AOU for stations S1 and S4. This is not surprising because the δ^{56}DFe minimum at these two stations is found in the UCDW, which is known for having encountered especially high levels of remineralization[32]. This suggests that remineralization, occurring upstream of the section, within the UCDW as it ages, could explain the δ^{56}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[16]) or reduction steps involved in several remineralization mechanisms (e.g. grazing[33,34], microbial reduction in aggregates[35]).

(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[8,13–15]. Such sources may contribute to the observed δ^{56}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°W/25°S)[32]. There, within the Peruvian oxygen minimum zone (OMZ), reducing conditions lead to DFe release from the sediments[36], 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[37] 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[27,28]. 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[10].

In summary, while looking at the whole δ^{56}DFe section, a first idea would be that the intermediate depths δ^{56}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 δ^{56}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[1,38–40].

The clear contrast between the intermediate and deep δ^{56}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[1,38,39], 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[2,9–11] could produce the observed isotopically heavier DFe, potentially through: i) desorption as suggested for thorium and protactinium[3], rare earth elements[4] or copper[6], 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‰[41]. Adding to this value an

isotopic fractionation associated to non-reductive release, typically characterized by $\Delta^{56}Fe_{DFe-PFe} \approx +0.3‰$[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)[42] is not seen in our DFe concentration data, nor in the BGH DFe concentration section[43], 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[11]).

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[1,38,39]. 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 0.4µm pore size, 90mm diameter Nuclepore membranes and acidified on board, just after collection, within a trace metal clean container[44].

A ^{57}Fe-^{58}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[44]. 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±5.8ppb, while our measurements were [Fe] =90.5±2.9ppb (n=12, 2SD). It was subsequently purified using an AGMP1 anionic resin[44]. Average recovery for the overall DFe treatments was 104±8% (2SD, n=49), and the blank of DFe was 1.3±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 ($\delta^{56}Fe$) is defined as:

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

where $\delta^{56}Fe$ 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[44]. Our measurements of the ETH-STD gave a mean value of $\delta^{56}Fe$ =+0.52±0.07‰, (2SD, n=107). It is undistinguishable from those reported in the literature from six different laboratories, $\delta^{56}Fe$ =+0.53±0.06‰, 2SD, n=6[44]. 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 ±0.06‰ (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. Frierdich, A. J., Beard, B. L., Scherer, M. M. & Johnson, C. M. Determination of the Fe(II)aq–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., Ibisanmi, 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[2,8–11,13,45–50].

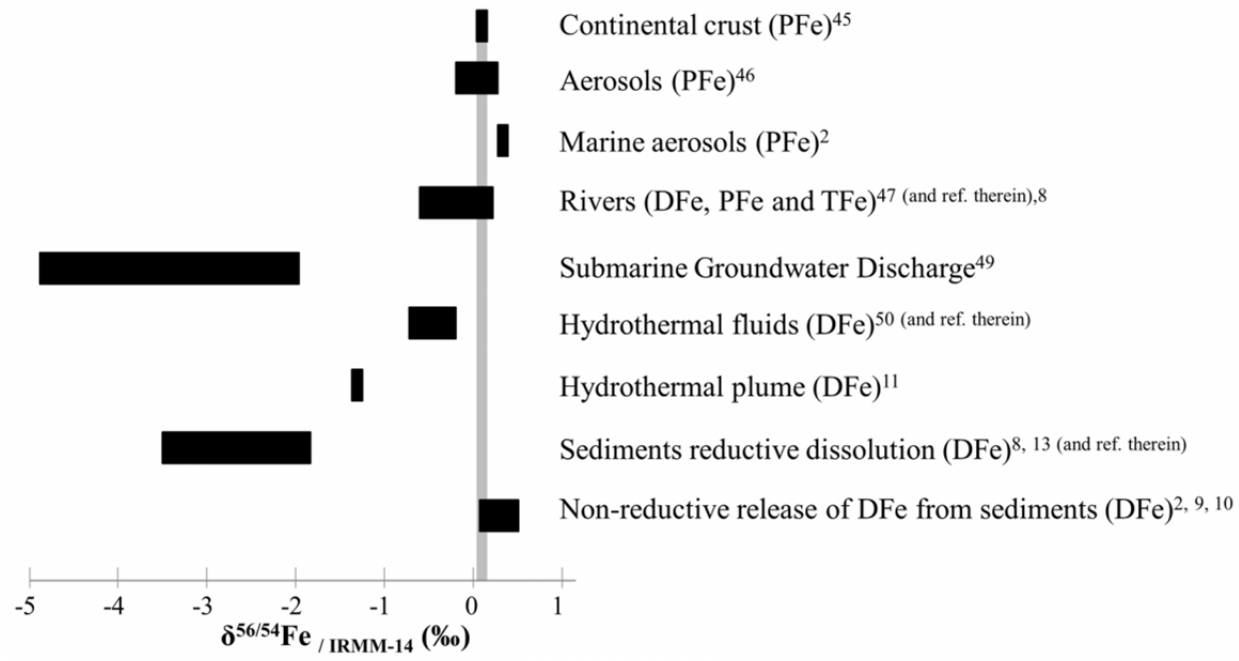


Figure 2. A) Sea Surface Temperature (SST in °C) map of the studied area during the Bonus/GoodHope cruise. S1 to S5 are the five sampled stations. Arrows and dashed lines represent the main currents and fronts, respectively. ACC = Antarctic Circumpolar Current, STF = Subtropical Front, SAF = Subantarctic Front, PF = Polar Front, SACCF = Southern ACC Front, Sby = Southern boundary of the ACC. SST map produced by the CCAR (Colorado Center for Astrodynamics Research) data viewer using data from the GHRSST (Group for High Resolution Sea Surface Temperature). **B) Potential temperature (θ in °C) vs Salinity (S) diagram.** Potential density (σ_θ in kg.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 δ^{56}DFe 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[51].

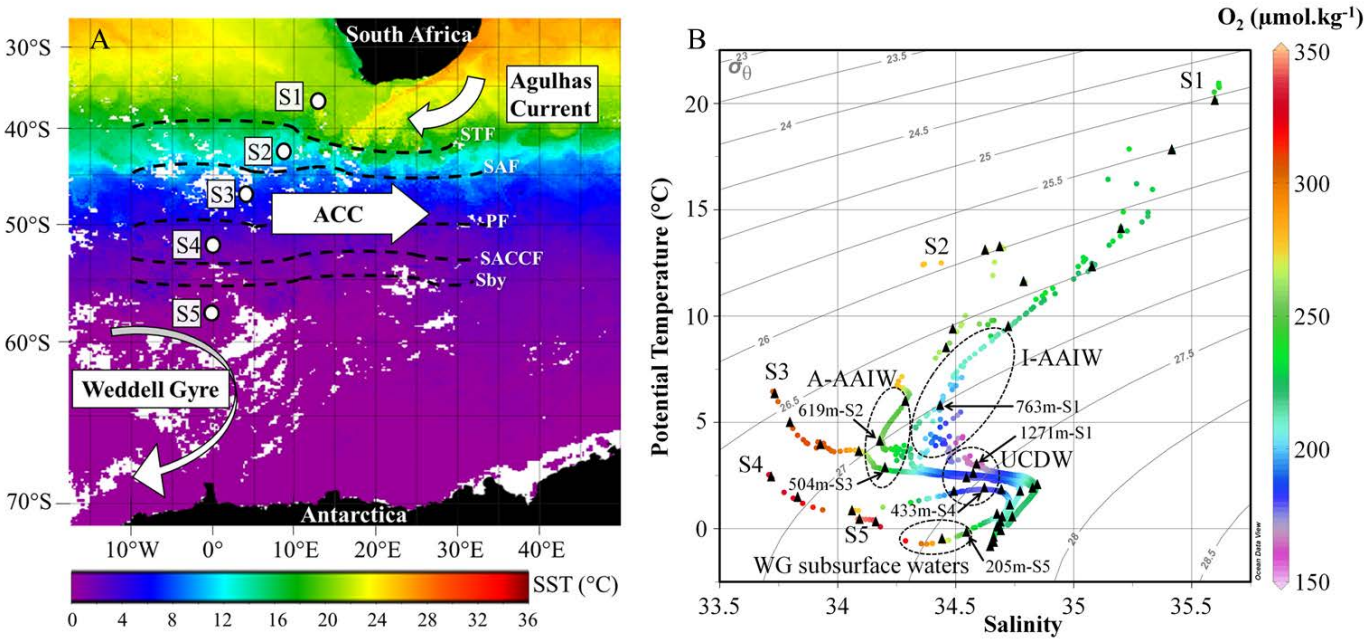


Figure 3. Sections of A) dissolved iron concentrations ([DFe] in nmol.kg-1) and B) dissolved iron isotopic composition (δ56DFe relative to IRMM-14 in ‰) of seawater samples taken during the Bonus/GoodHope cruise (black dots). Fronts and domains are also represented (See Fig. 2 for acronyms). STZ = Sub Tropical Zone; SAZ = Sub Antarctic Zone: PFZ = Polar Front Zone. This figure was made using Ocean Data View[51].

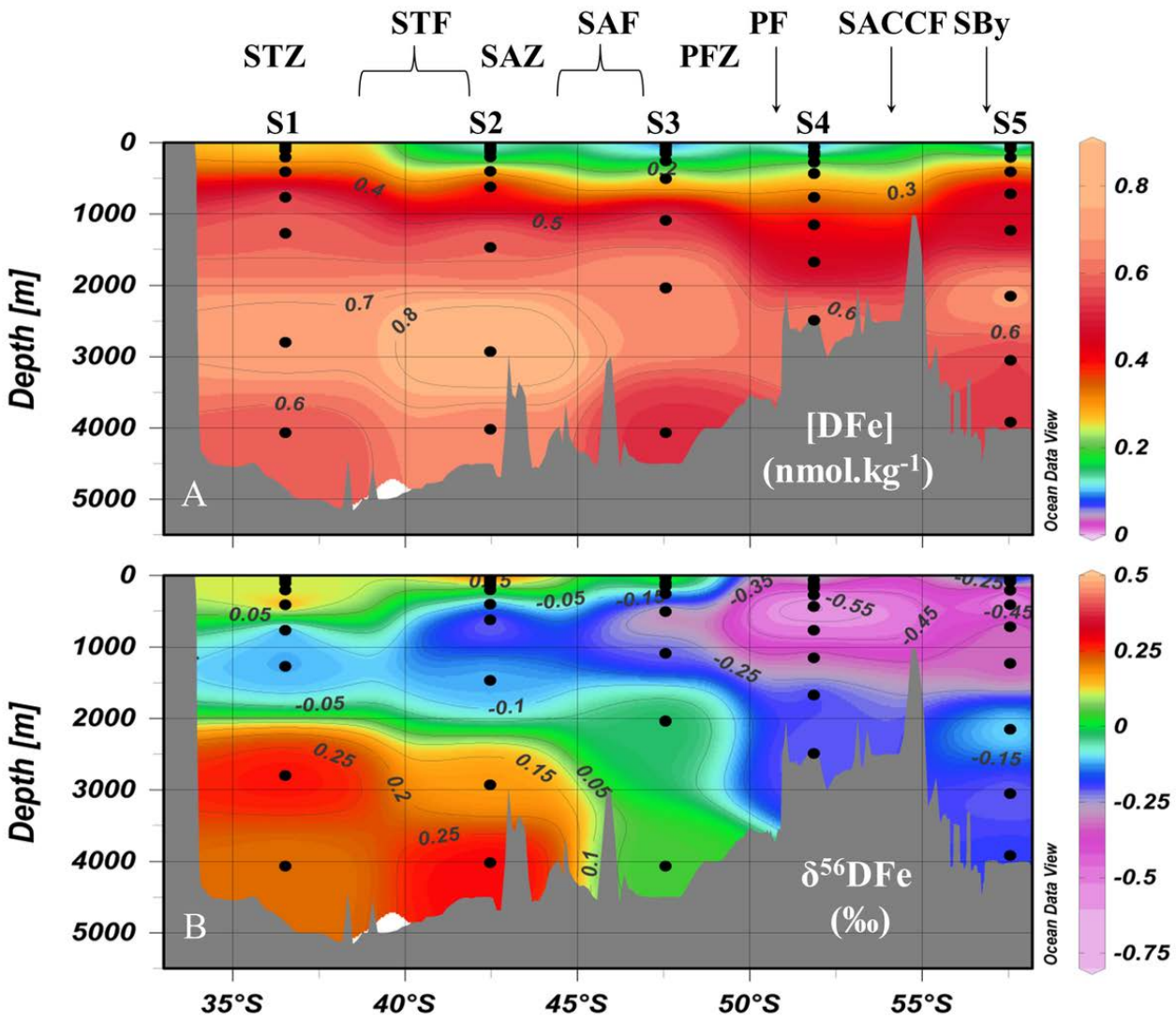


Figure 4. Dissolved iron isotopic compositions profiles (δ^{56}DFe relative to IRMM-14 in ‰) versus depth plotted above sections of salinity (A), neutral density (B, in kg.m^{-3}), dissolved oxygen (C, O2 in µmol.kg^{-1}) and apparent oxygen utilization (D, AOU in µmol.kg^{-1}) for seawater samples taken during the Bonus/GoodHope cruise (Stations S1 to S5). White circles are δ^{56}DFe data corresponding to the scale shown above each depth profile. Dashed white lines represent the δ^{56}Fe composition of the crust (0.07‰)[45] (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[51].

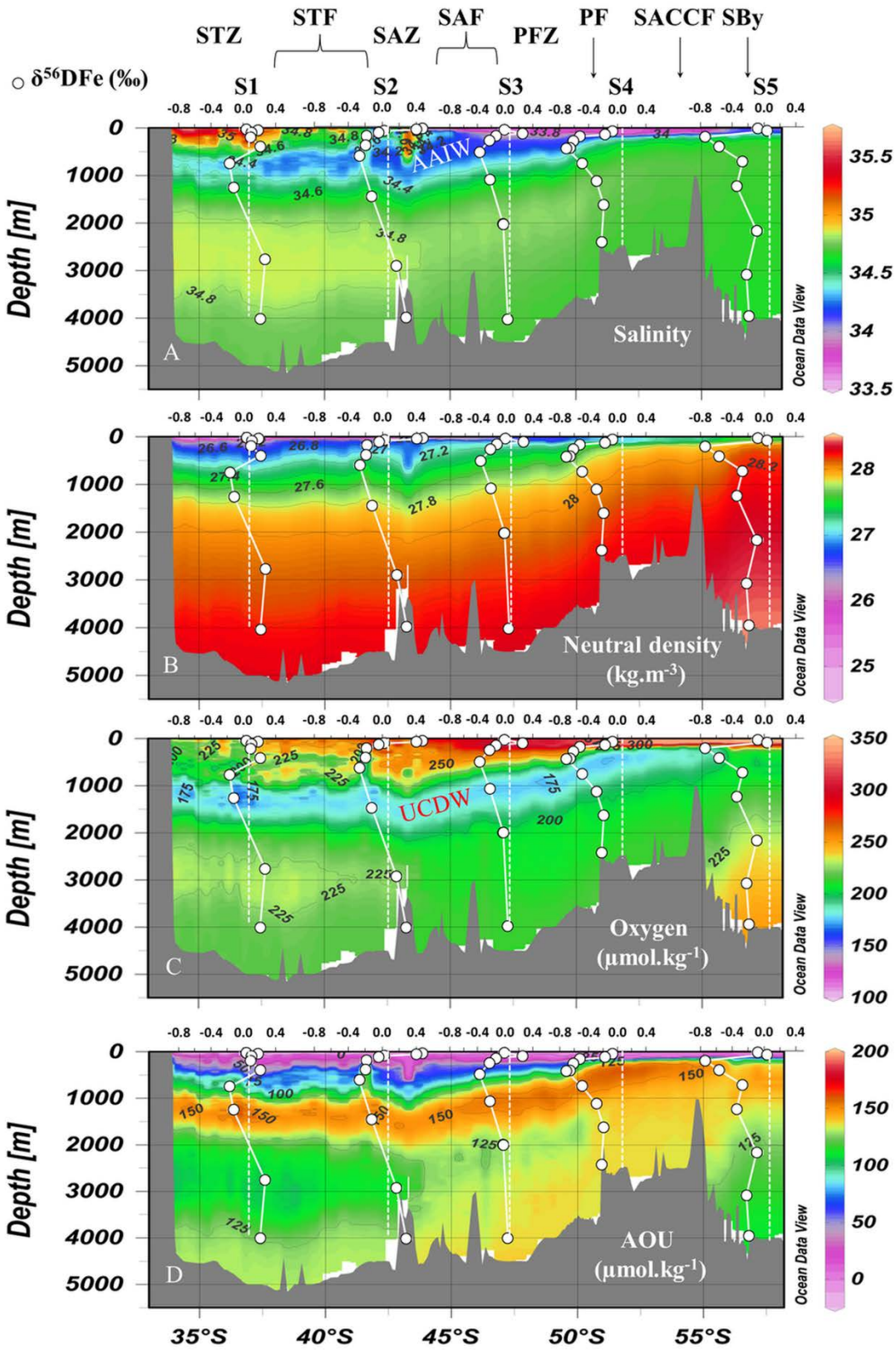


Figure 5. Potential temperature - Salinity diagram restricted at each station to the depth range found between the samples overlying and underlying the sample where intermediate δ^{56}DFe minima are measured. S1 is colored in blue, S2 in green, S3 in purple, S4 in red, and S5 in orange. Diamonds represent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

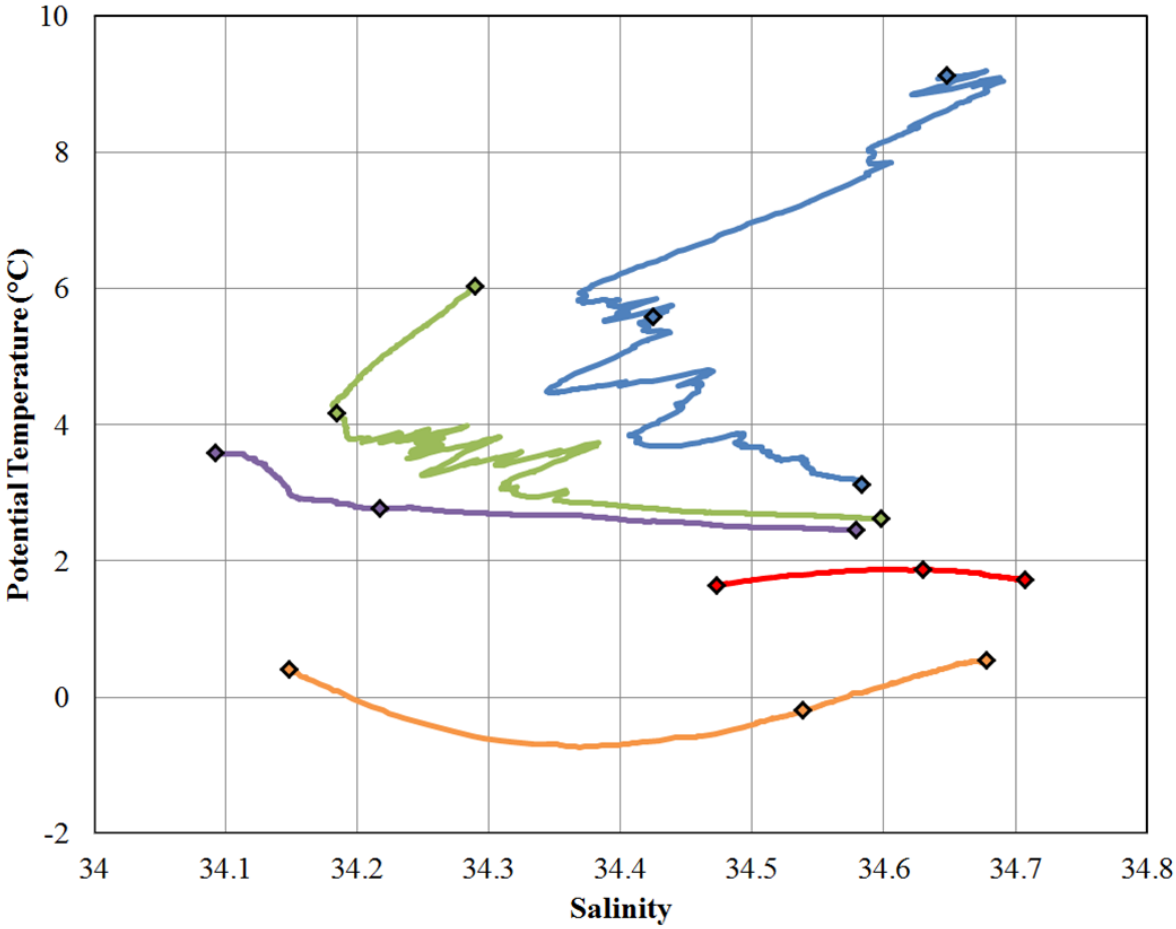


Table 1. Isotopic compositions (δ^{56}DFe relative to IRMM-14 in ‰) and concentrations ([DFe] in nmol.kg^{-1}) of dissolved Fe in the South Atlantic and Southern Ocean. θ is the potential temperature, γ^n the neutral density (in kg.m^{-3}), O_2 the dissolved oxygen (in µmol.kg^{-1}), and AOU the Apparent Oxygen Utilization (in µmol.kg^{-1}). See methods text for details about the δ^{56}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)	θ (°C)	Salinity	γ^n (kg.m^{-3})	[O2] (µmol.kg^{-1})	AOU (µmol.kg^{-1})	Water mass	[DFe] (nmol.kg^{-1})	δ^{56}DFe (‰)	2SD (‰)
Super 1, 13.121°E/36.523°S, station 18, Cast Go-Flo 8-10, 22/02/2008, bottom depth = 4920 m											
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
Super 2, 8.928°E/42.469°S, station 34, Cast Go-Flo 10-11-12-15, 28/02/2008, bottom depth = 4060 m											
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
Super 3, 4.376°E/47.554°S, station 48, Cast Go-Flo 20-24, 06/03/2008, bottom depth = 4480 m											
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
Super 4, 0.007°E/51.86°S, station 62, Cast Go-Flo 31-32, 11/03/2008, bottom depth = 2528 m											
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
Super 5, 0.038°W/57.552°S, station 78, Cast Go-Flo 34-37, 15/03/2008, bottom depth = 3950 m											
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 δ^{56}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.

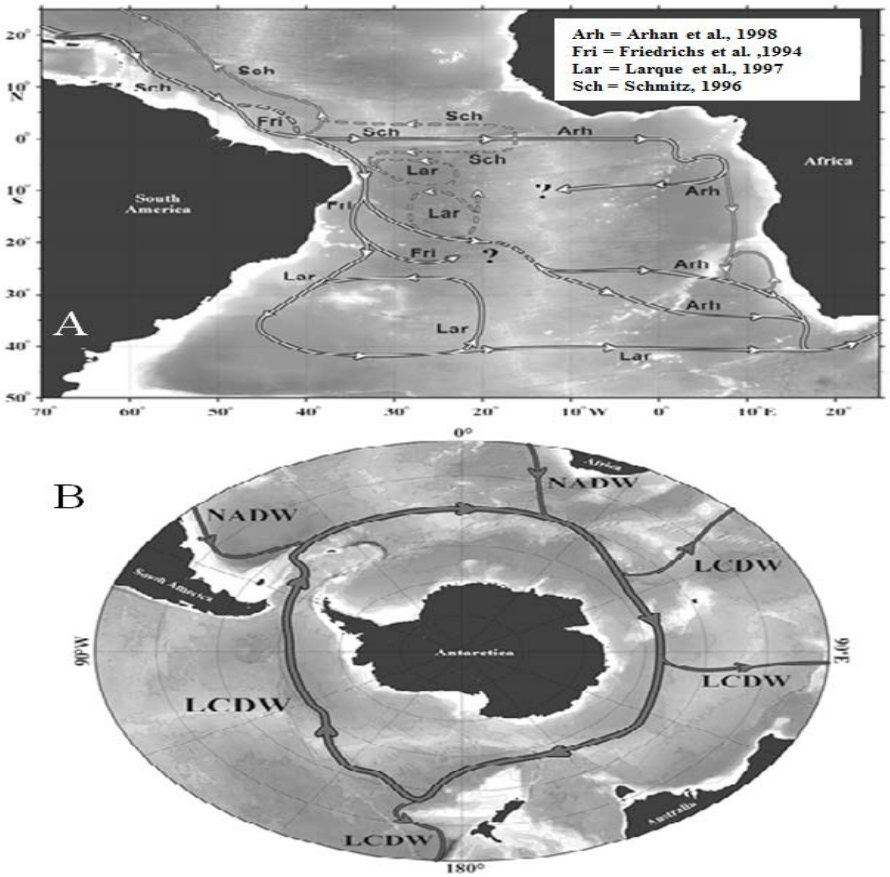


Figure 39. *Circulation de la NADW dans l'océan Atlantique (A), et autour de l'Antarctique (B) selon les différents auteurs indiqués dans la légende (A). Les flèches indiquent la direction des courants. D'après Morozov et al. (2010).*

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

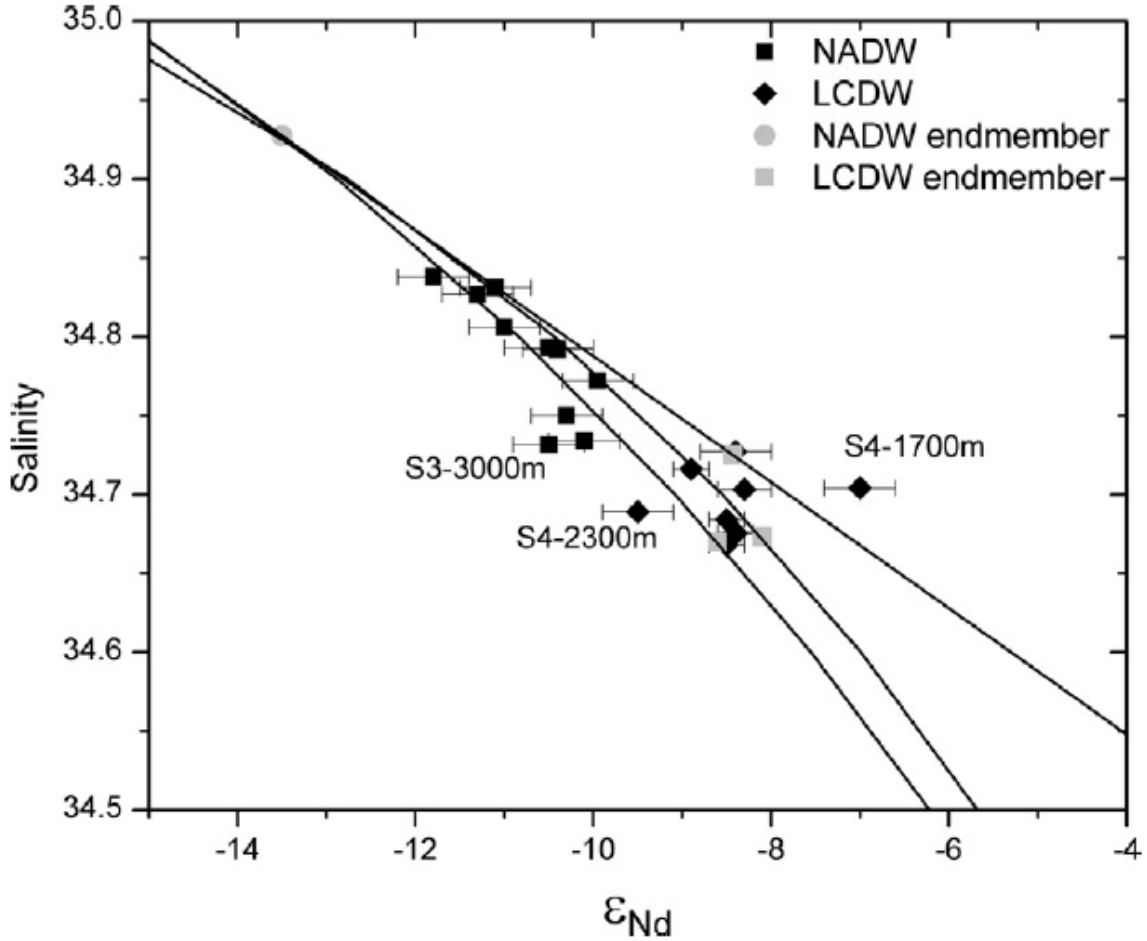


Figure 40. *Composition isotopique du néodyme (εNd) vs Salinité. Mélange observé sur le néodyme entre la NADW et la LCDW. « NADW endmember » représente les données de Piepgras et Wasserburg (1987) et « LCDW endmember » les données de Carter et al. (2012).*

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 considèrerons 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 réplicats GoFlo des échantillons à 2034 et 2040m en S3), et à 1150m en S4.

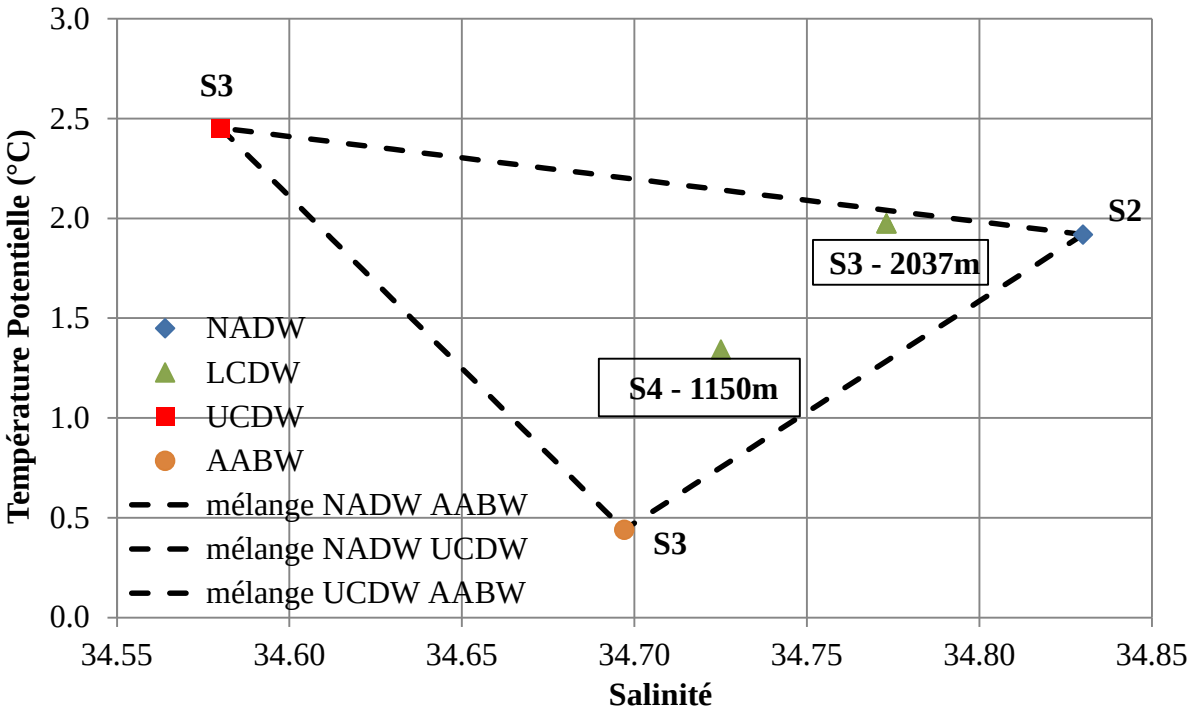


Figure 41. *Diagramme température potentielle (°C) vs salinité représentant le mélange entre les pôles NADW en S2, AABW en S3 et UCDW en S3. Les droites en pointillés représentent les droites de mélanges entre 2 pôles.*

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

$$S_m = x\,S_a + y\,S_b + (1 - x - y)\,S_c \qquad \textbf{Équation 36.}$$

$$\theta_m = x\,\theta_a + y\,\theta_b + (1 - x - y)\,\theta_c \qquad \textbf{Équation 37.}$$

« 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 :

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

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

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 θ 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 ($Si(OH)_4$), nitrates (NO_3^-), phosphates (PO_4^{3-}), oxygène dissous (O_2), fer dissous (DFe), et pour les compositions isotopiques de fer dissous (δ^{56}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
θ (°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%
$Si(OH)_4$ (µM) m	68.65	72.32	116.45	82.98	104.31
$Si(OH)_4$ (µM) c	-	-	-	71.17	91
Écart $Si(OH)_4$	-	-	-	-14%	-13%
NO_3^- (µM) m	27.14	34.25	33.36	30.49	37.09
NO_3^- (µM) c	-	-	-	28.85	31.23
Écart NO_3^-	-	-	-	-5%	-16%
PO_4^{3-} (µM) m	1.78	2.36	2.25	2.03	2.24
PO_4^{3-} (µM) c	-	-	-	1.92	2.1
Écart PO_4^{3-}	-	-	-	-5%	-6%
O_2 (µmol/kg) m	226.08	175.42	212.92	203.1	199.14
O_2 (µmol/kg) c	-	-	-	215.03	211.06
Écart 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	-	-	-	**20%**	**58%**
δ^{56}DFe(‰) m	0.17	-0.22	0.04	-0.03	-0.29
δ^{56}DFe(‰) c	-	-	-	0.11	0.07
Écart δ^{56}DFe (‰)	-	-	-	**0.14**	**0.36**

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 δ^{56}DFe vs 1/[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 δ^{56}DFe vs 1/[DFe]), le mélange entre 2 pôles est alors représenté par une droite (**équation 41**) **:**

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

$$[DFe]_m \delta^{56}DFe_m = \frac{(S_m - S_2)}{(S_1 - S_2)}[DFe]_1 \delta^{56}DFe_1 + \frac{(S_1 - S_m)}{(S_1 - S_2)}[DFe]_2 \delta^{56}DFe_2 \quad \textbf{Équation 41.}$$

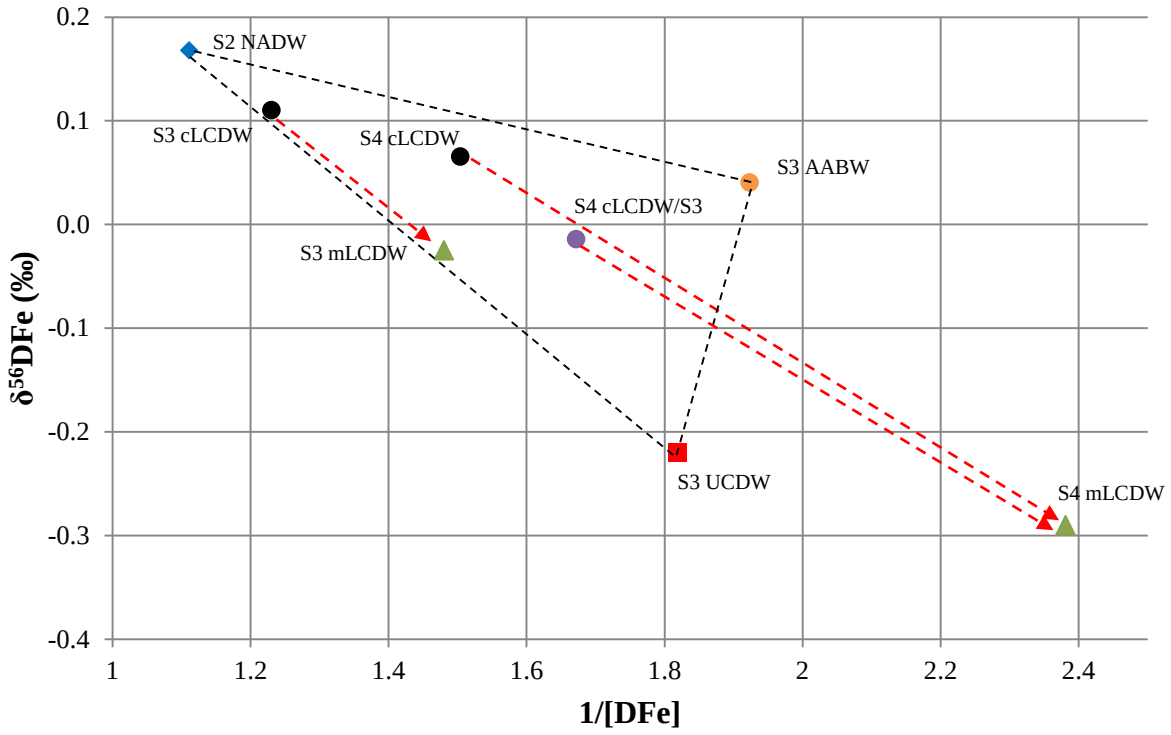


Figure 42. *Diagramme δ^{56}DFe vs 1/[DFe] représentant le mélange à 3 pôles sur le fer dissous entre le pôle a (S2 NADW), b (S3 UCDW) et c (S3 AABW). Les ronds noirs « S3 cLCDW » et « S4 cLCDW » représentent les valeurs calculées de δ^{56}DFe et 1/[DFe] dans le cas d'un mélange pur entre les pôles a, b et c. Les triangles verts « S3 mLCDW » et « S4 mLCDW » représentent les valeurs mesurées de δ^{56}DFe et 1/[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 compostions 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/DFe mesuré > 1/DFe calculé) et modifié sa composition isotopique (δ^{56}DFe mesuré < δ^{56}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)** :

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

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 δ^{56}DFe de +0,11±0.07‰ (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±0,07‰ (2SD). En appliquant l'**équation 18**, nous obtenons un facteur de fractionnement isotopique lié à cette perte de DFe estimé à :

Δ^{56}Fe $_{\text{DFe retiré-SW DFe}}$ ≈ +0,75 ± 0,62‰ (2SD).

L'échantillon situé en S4 à 1150m dans la LCDW aurait eu une concentration en DFe de 0,67 nmol/L et un δ^{56}DFe de +0,07±0.05‰ (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±0,07‰ (2SD). En appliquant l'**équation 18**, nous obtenons un facteur de fractionnement isotopique lié à cette perte de DFe estimé à :

Δ^{56}Fe $_{\text{DFe retiré-SW DFe}}$ ≈ +0,78 ± 0,22‰ (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±0.06‰ (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 : **Δ^{56}Fe $_{\text{DFe retiré-SW DFe}}$ ≈ +0,78 ± 0,30‰ (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 **Δ^{56}Fe $_{\text{DFe retiré-SW DFe}}$ ≈ +0,77 ± 0,28‰ (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 δ^{56}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 δ^{56}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 δ^{56}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**	
Mélange final	**Échantillon**	**S1 à 763m**	**S2 à 619m**	**S3 à 504m**	**S1 à 1271m**	**S4 à 431m**
	θ (°C)	5.65	4.17	2.78	3.14	1.87
	Salinité	34.43	34.18	34.21	34.58	34.63
	σ_θ (kg.m^{-3})	27.16	27.13	27.28	27.55	27.69
	O_2 (µmol/kg)	197.37	254.13	235.23	164.92	175.32
	PO_4^{3-} (µM)	1.94	1.94	2.16	2.32	2.45
	NO_3^- (µM)	28.76	29.04	32.31	34.97	39.55
	$Si(OH)_4$ (µM)	29.42	19.37	34.26	62.73	87.06
	DFe (nmol/L)	0.59	0.45	0.30	0.60	0.28
	δ^{56}DFe (‰)	-0.17	-0.27	-0.37	-0.12	-0.69
	PFe (nmol/L)	1.91	0.51	0.49	1.78	0.27
	δ^{56}PFe (‰)	0.02	0.15	0.22	0.04	-0.01
Pôle a	**Échantillon**	**S1 à 407m**	**S3 à 253 m**	**S4 à 173m**	**S1 à 763m**	**S4 à 275m**
	θ (°C)	9.10	3.60	0.86	5.65	1.67
	Salinité	34.65	34.09	34.07	34.43	34.48
	σ_θ (kg.m^{-3})	26.84	27.11	27.31	27.16	27.59
	O_2 (µmol/kg)	228.89	272.16	279.00	197.37	188.09
	PO_4^{3-} (µM)	1.29	1.82	2.31	1.94	2.49
	NO_3^- (µM)	18.92	27.54	33.18	28.76	39.21
	$Si(OH)_4$ (µM)	9.89	14.90	57.50	29.42	77.78
	DFe (nmol/L)	0.36	0.22	0.15	0.59	0.25
	δ^{56}DFe (‰)	0.21	-0.23	-0.52	-0.17	-0.61
	PFe (nmol/L)	1.32	0.27	0.24	1.91	0.28
	δ^{56}PFe (‰)	0.06	0.25	0.10	0.02	0.02
Pôle b	**Échantillon**	**S1 à 1271m**	**S2 à 399m**	**S3 à 253m**	**S1 à 2797m**	**S4 à 764m**
	θ (°C)	3.14	5.96	3.6	2.06	1.73
	Salinité	34.58	34.28	34.09	34.84	34.71
	σ_θ (kg.m^{-3})	27.55	27.00	27.11	27.84	27.77
	O_2 (µmol/kg)	164.92	248.49	272.16	225.80	186.76
	PO_4^{3-} (µM)	2.32	1.67	1.82	1.75	2.26
	NO_3^- (µM)	34.97	25.27	27.54	27.33	37.07
	$Si(OH)_4$ (µM)	62.73	10.94	14.90	59.24	95.51
	DFe (nmol/L)	0.60	0.36	0.22	0.72	0.35
	δ^{56}DFe (‰)	-0.12	-0.20	-0.23	0.27	-0.49
	PFe (nmol/L)	1.78	0.33	0.27	1.53	0.35
	δ^{56}PFe (‰)	0.04	0.19	0.25	0.09	-0.04
Pôle c	**Échantillon**	**S2 à 619m**	**S2 à 1468m**	**S3 à 1088m**	**S2 à 1468m**	**S3 à 1088m**
	θ (°C)	4.17	2.62	2.453	2.62	2.45
	Salinité	34.18	34.60	34.58	34.60	34.58
	σ_θ (kg.m^{-3})	27.13	27.61	27.61	27.61	27.61
	O_2 (µmol/kg)	254.13	180.80	175.42	180.80	175.42
	PO_4^{3-} (µM)	1.94	2.32	2.36	2.32	2.36
	NO_3^- (µM)	29.04	33.75	34.25	33.75	34.25
	$Si(OH)_4$ (µM)	19.37	63.29	72.32	63.29	72.32
	DFe (nmol/L)	0.45	0.60	0.55	0.60	0.55
	δ^{56}DFe (‰)	-0.27	-0.12	-0.22	-0.12	-0.22
	PFe (nmol/L)	0.51	0.90	0.55	0.90	0.55
	δ^{56}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**	
Mélange final	**Échantillon**	**S1 à 763m**	**S2 à 619m**	**S3 à 504m**	**S1 à 1271m**	**S4 à 431m**
	O_2 (µmol/kg)	225.85	258.34	249.03	186.26	184.62
	Écart O_2	-14%	-2%	-6%	-13%	-5%
	PO_4^{3-} (µM)	1.80	1.82	2.05	2.22	2.33
	Écart PO_4^{3-}	8%	6%	5%	5%	5%
	NO_3^- (µM)	26.84	27.42	30.33	32.50	36.94
	Écart NO_3^-	7%	6%	6%	7%	7%
	$Si(OH)_4$ (µM)	25.60	17.70	37.66	56.94	86.54
	Écart $Si(OH)_4$	13%	9%	-10%	9%	1%
	DFe (nmol/L)	0.45	0.29	0.29	0.60	0.37
	Écart DFe	**23%**	**36%**	**3%**	**-1%**	**-35%**
	δ^{56}DFe (‰)	-0.09	-0.20	-0.25	-0.11	-0.42
	Écart δ^{56}DFe (‰)	**-0.08**	**-0.07**	**-0.12**	**-0.01**	**-0.27**
	PFe (nmol/L)	1.07	0.34	0.33	1.11	0.38
	Écart PFe	**44%**	**34%**	**31%**	**37%**	**-42%**
	δ^{56}PFe (‰)	0.07	0.19	0.18	0.05	0.03
	Écart δ^{56}PFe (‰)	**-0.05**	**-0.04**	**0.04**	**-0.01**	**-0.04**
Pôle a	**Échantillon**	**S1 à 407m**	**S3 à 253 m**	**S4 à 173m**	**S1 à 763m**	**S4 à 275m**
	Contribution au mélange	35%	65%	19%	18%	22%
Pôle b	**Échantillon**	**S1 à 1271m**	**S2 à 399m**	**S3 à 253m**	**S1 à 2797m**	**S4 à 764m**
	Contribution au mélange	22%	27%	55%	5%	56%
Pôle c	**Échantillon**	**S2 à 619m**	**S2 à 1468m**	**S3 à 1088m**	**S2 à 1468m**	**S3 à 1088m**
	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** :

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

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** :

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

Nous obtenons ainsi un $\delta^{56}PFe_{initial}$ de +0,07±0,08‰ (2SD, test de Monte Carlo) en S1 à 763m et de +0,19±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 δ^{56}DFe de -0,17±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 δ^{56}DFe de -0,27±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 considèrerons 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 **$\Delta^{56}Fe_{DFe-PFe}$ = -0,24±0,12‰** (2SD, test de Monte Carlo), et en S2 à 619m de **$\Delta^{56}Fe_{DFe-PFe}$ = -0,53±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 **$\Delta^{56}Fe_{PFe-DFe}$** respectivement de **+0,89±0,36‰, +0,59±0,22‰ et +0,68±0,16‰** (2SD, test de Monte Carlo), soit une moyenne de **+0,72±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 considèrerons alors que cet échantillon est probablement issu d'un mélange à 3 pôles entre les échantillons à 130m[4] 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±0,05‰ (2SD, test de Monte Carlo) et +0,15±0,06‰ (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±0,07‰ et respectivement +0,10±0,11‰ en δ^{56}DFe et δ^{56}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 $[DFe]_{produit}$, $[PFe]_{chute}$, $[PFe]_i$, $\delta^{56}PFe_{initial}$, et le facteur f représentant la fraction de PFe restante. Nous obtenons ainsi : $[DFe]_{produit}$ = 0,06nmol/L, $[PFe]_{chute}$ = 0,16 nmol/L, $[PFe]_i$ = 0,30nmol/L, $\delta^{56}PFe_{initial}$ = +0,13±0,10‰ (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 **$\Delta^{56}Fe_{DFe-PFe}$ = -0,72±0,14‰** (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 avions déterminé à la station S2. Ainsi, il pourrait représenter le facteur de fractionnement isotopique le plus réaliste associé à la reminéralisation

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

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 ($\Delta^{56}Fe_{DFe-PFe}$ =-0,72±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 avions 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 iles 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 mesurées 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±0,08‰ dans l'UCDW et de -0.07±0,08‰ dans la LCDW (Radic, 2011), tandis que nous avons mesuré une composition isotopique en fer dissous de -0,66±0,12‰ en moyenne dans l'UCDW en S4 et de -0,19±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 disponible, 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 lié 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 considèrerons 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 δ^{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 δ^{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 δ^{56}DFe de **-0,72±0,14‰** (2SD)
- L'**hydrothermalisme** est caractérisé par un δ^{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 δ^{56}DFe obtenus lors de notre étude, c'est-à-dire que nous avons arbitrairement soit rajouté, soit retiré 2SD à chaque δ^{56}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 δ^{56}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
1 (estimation de référence) : mélange prenant en compte les 2 sources a priori dominantes de Fe; moyennes et incertitudes déterminées avec test Monte Carlo	**1: δ^{56}Fe (‰)**	-0.06	0.41	0.22	-0.72	-0.60
	1: 2SD (‰)	0.19	0.43	0.18	0.14	0.14
	1: Contribution totale	**22±11% (2SD)**		**40±12% (2SD)**	**34±19% (2SD)**	**4±1% (2SD)**
2: mélange incluant à chaque fois une contribution des aérosols; moyennes et incertitudes déterminées avec test Monte Carlo	**2: δ^{56}Fe (‰)**	-0.06	0.41	0.22	-0.58	-0.51
	2: 2SD (‰)	0.19	0.43	0.18	0.35	0.17
	2: Contribution totale	**54±15% (2SD)**		**23±13% (2SD)**	**22±16% (2SD)**	**2±2% (2SD)**
3: mélange identique à **1**, et composition isotopique des sources variable (+ ou - 2SD)	**3: δ^{56}Fe (‰)**	0.13	-0.02	0.04	-0.23	-0.34
	3: Contribution totale	**11%**		**35%**	**50%**	**4%**
4: mélange identique à **1**, et composition isotopique des sources issues de Conway et John (2014)	**4: δ^{56}Fe (‰)**	0.68	0.68	0.09	-2.4	-1.35
	4: Contribution totale	**28%**		**56%**	**15%**	**1%**

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 pourrons jamais dépasser cette valeur même si 100% du DFe de ces 2 échantillons provient de l'hydrothermalisme (donc quelles que soient les signatures choisie pour les sources).

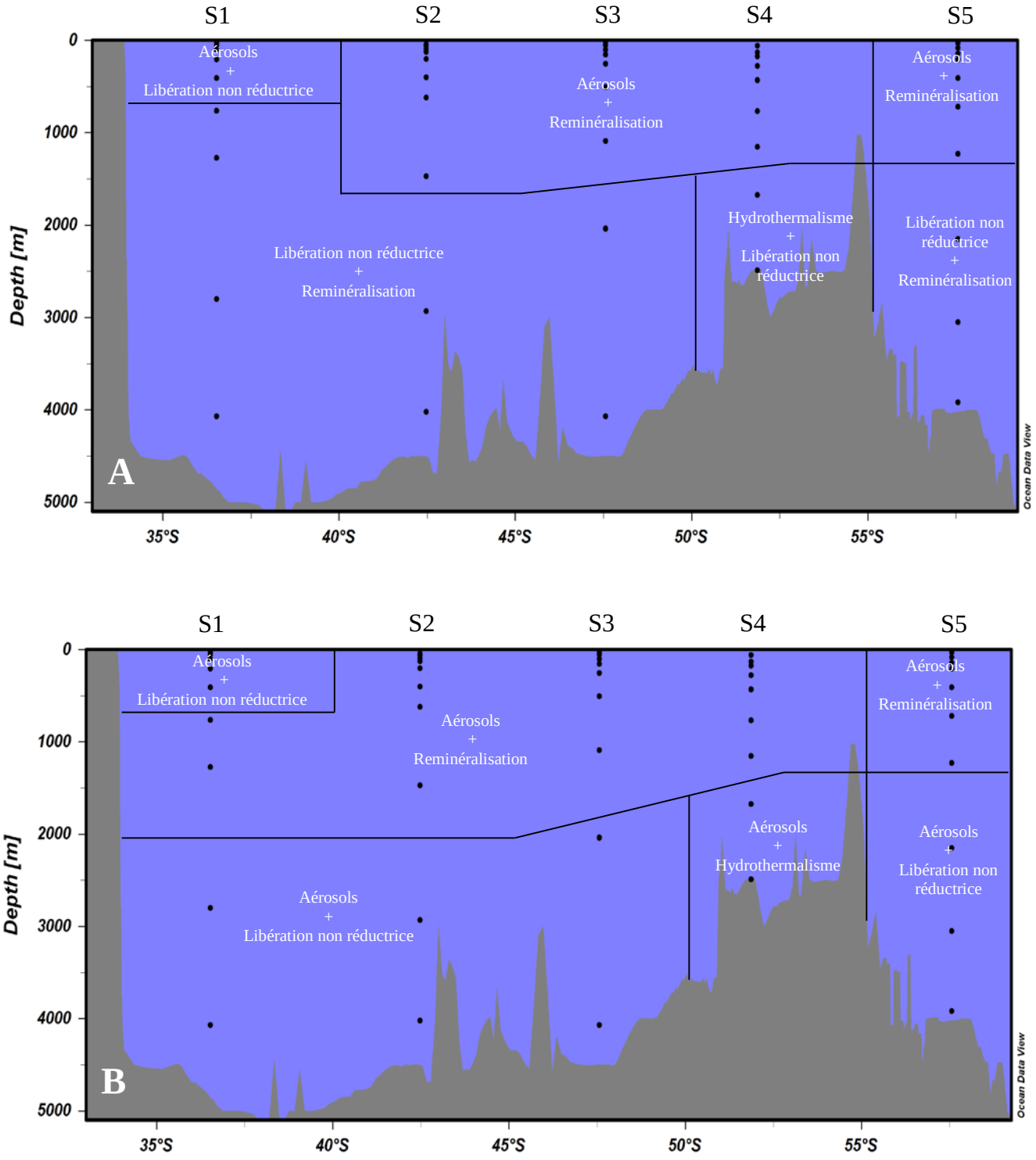


Figure 43. *Répartition des sources de fer dissous dans l'océan Austral pour les cas 1, 3 et 4 (en A, voir texte pour détail) et pour le cas 2 (en B). Les droites noires matérialisent les zones d'influence de chaque mélange considéré.*

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**).

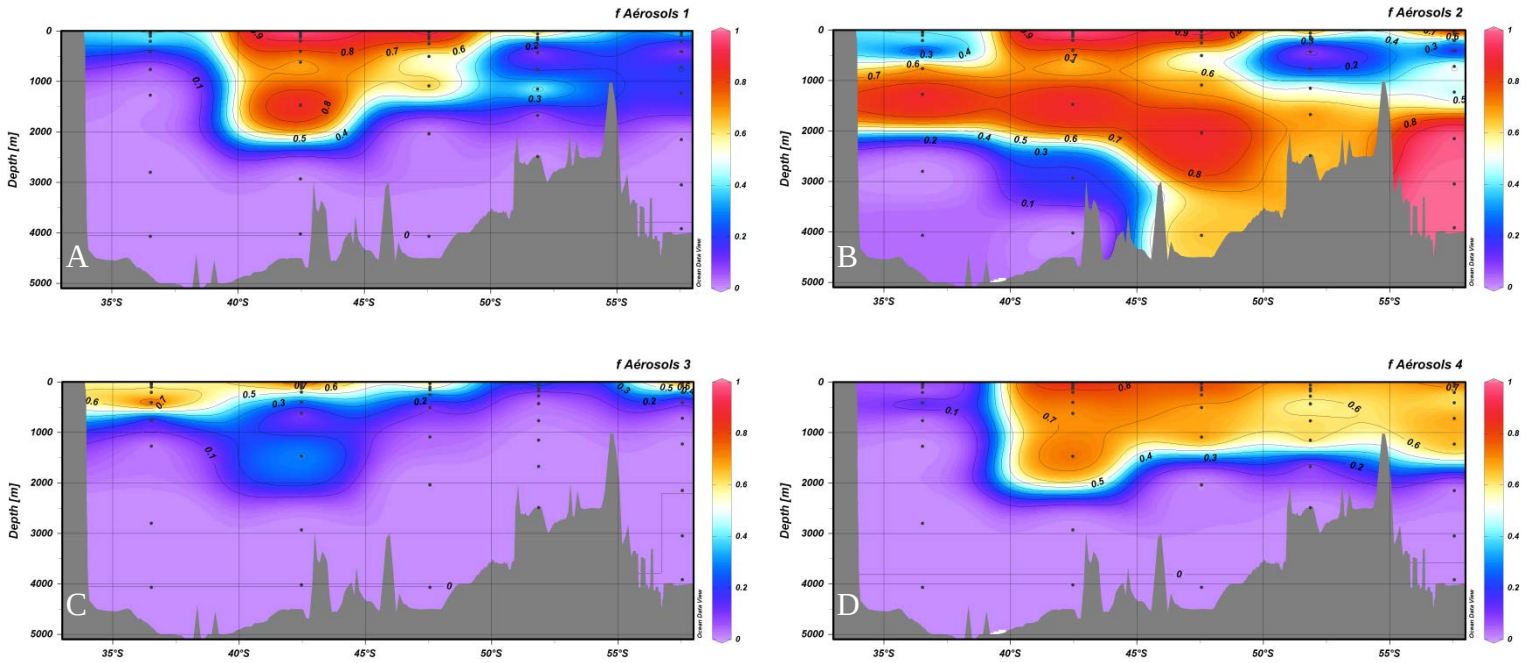


Figure 44. *Contributions des aérosols au contenu en fer dissous (0<f Aérosols<1) estimées à partir des cas 1, 2, 3 et 4 (respectivement en A, B, C, et D) sur la section BGH*

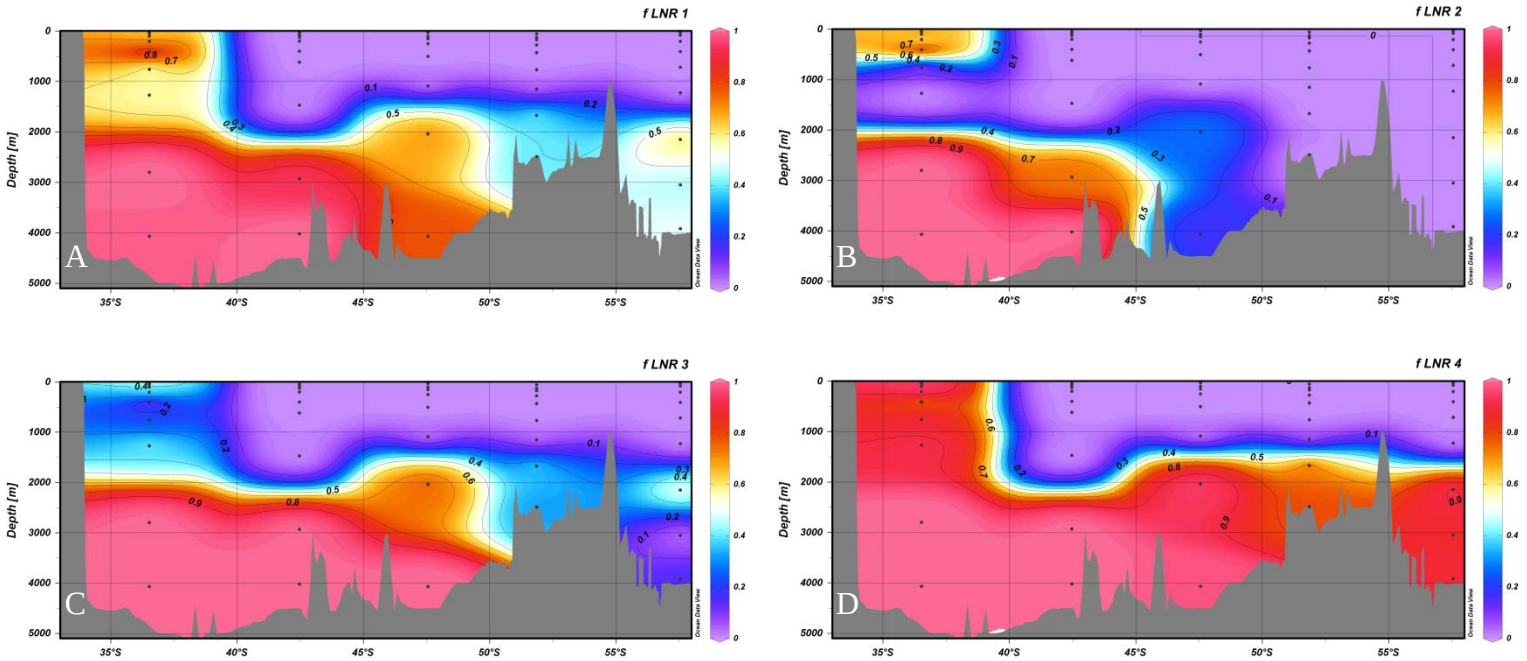


Figure 45. *Contributions de la libération non réductrice (0<f LNR<1) au contenu en fer dissous estimées à partir des cas 1, 2, 3 et 4 (respectivement en A, B, C, et D) sur la section BGH.*

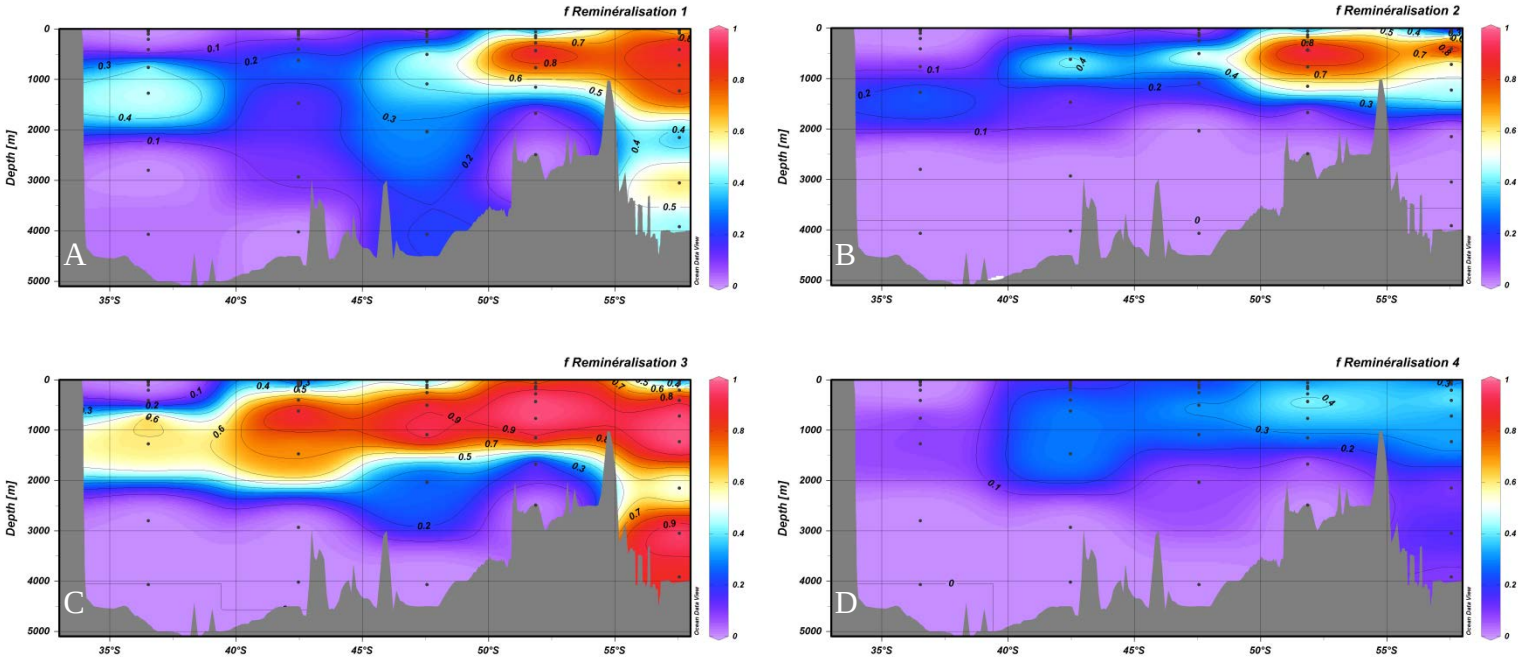


Figure 46. *Contributions de la reminéralisation au contenu en fer dissous (0<f Reminéralisation<1) estimées à partir des cas 1, 2, 3 et 4 (respectivement en A, B, C, et D) sur la section BGH.*

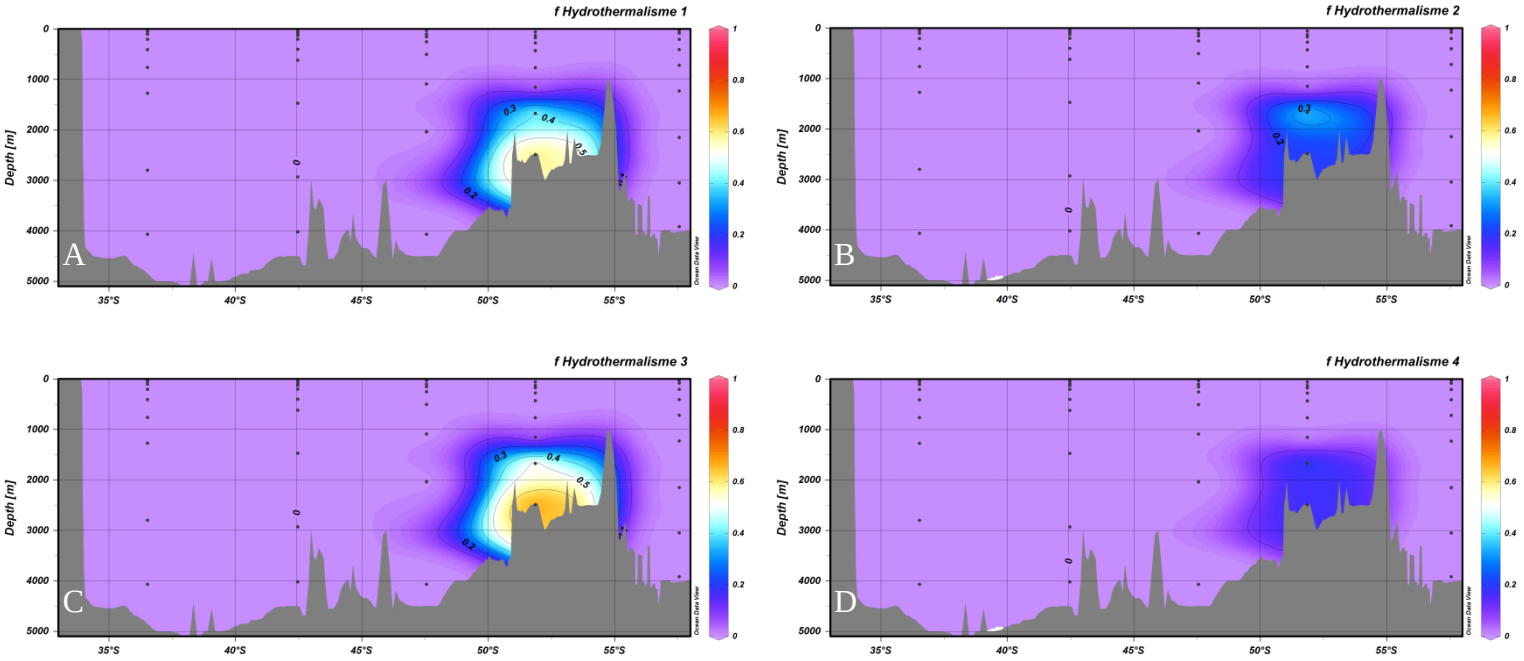


Figure 47. *Contributions de l'hydrothermalisme (0<f Hydrothermalisme<1) au contenu en fer dissous estimées à partir des cas 1, 2, 3 et 4 (respectivement en A, B, C, et D) sur la section BGH.*

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

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

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±2,2 ng (lors de la purification des échantillons particulaires sur un volume de résine AG1-X4 de 0,5mL) à 1,3±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 ±0,07‰ (2SD, n=256), contre ±0,08‰ (2SD, n=160) au début de ma thèse. Les réplicats de chimie et de prélèvements de nos échantillons ont également montré une très bonne reproductibilité de ±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 particulaires 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 δ^{56}PFe=+0,11±0,02‰ (2SD), proche de la valeur crustale de 0,07±0,02‰. **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 δ^{56}DFe au niveau de la marge Sud-Africaine à +0,25±0,05‰ (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 $\Delta^{56}Fe_{DFe-PFe}$ = +0,15±0,07‰ (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 ($\delta^{56}PFe_{litho} \approx$ -0,1‰) comparée à la Gyre de Weddell ($\delta^{56}PFe_{litho} \approx$ +0,4‰), 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 ($\delta^{56}PFe_{bio} \approx$ +0,1‰).

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 départs, 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 entres 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 $\Delta^{56}Fe_{Phyto\text{-}SW\ DFe}$= -0,19±0,32‰ (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 $\Delta^{56}Fe_{Phyto\text{-}SW\ DFe}$= +0,18±0,07‰ (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, génèrerait 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 $\Delta^{56}Fe_{DFe-PFe}$ = -0,58±0,35‰ (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 $\Delta^{56}Fe_{PFe-DFe}$ = +0,77±0,28‰ (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.

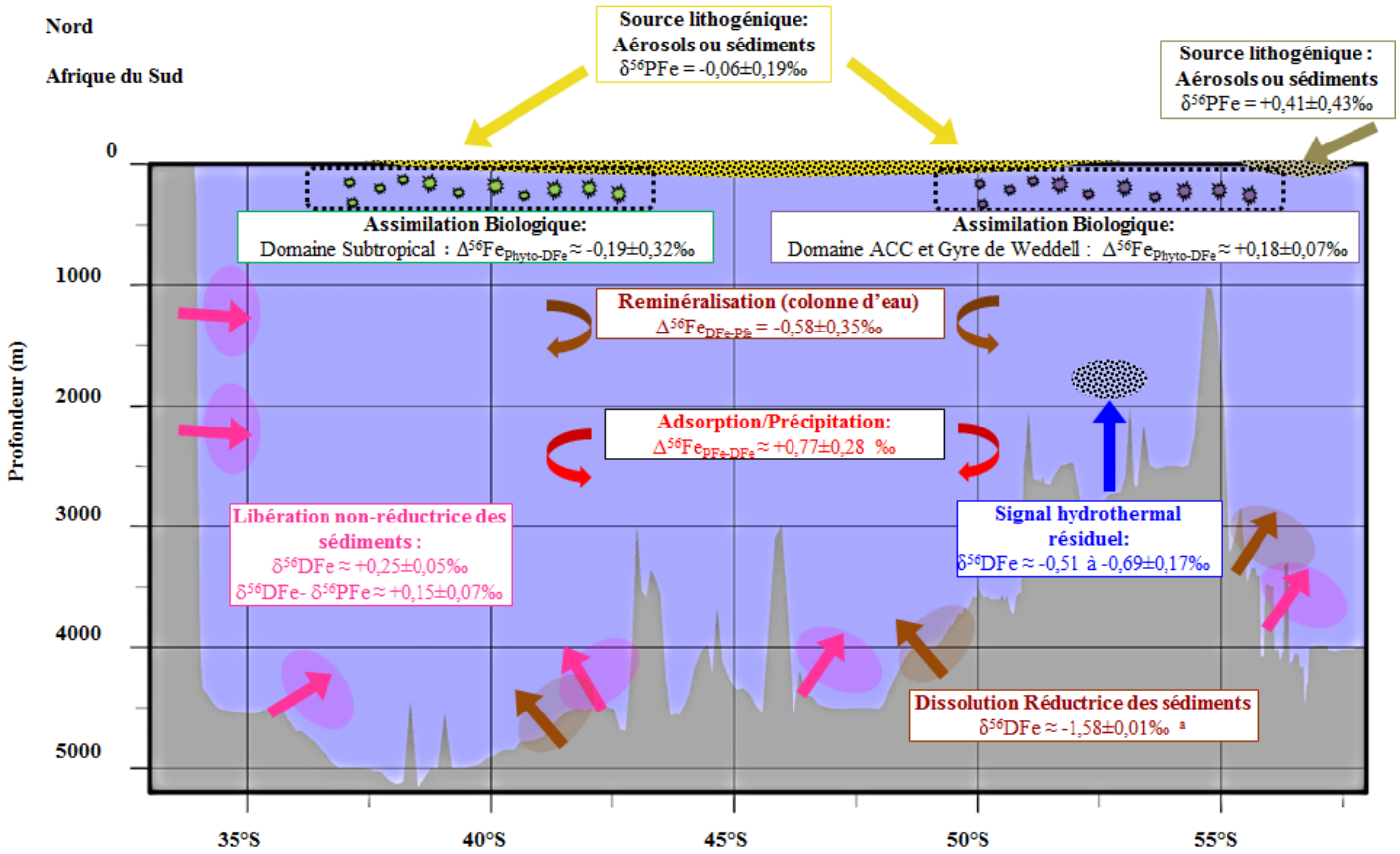


Figure 48. *Représentation schématique des compositions isotopiques des sources de fer dissous (δ^{56}DFe) et eu fer particulaire (δ^{56}PFe). Les fractionnements isotopiques observés pour le cycle interne du fer dans cette zone sont également indiqués (Δ^{56}Fe). Couleurs des ellipses et des flèches (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 (>0,4µm), mais la fraction colloïdale et la fraction soluble au sein même de la fraction dissoute que l'on a échantillonnée (<0,4µm). 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 Eyjafjallajokull 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(H2O)63+ and Fe(H2O)62+: 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., Messager, 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:IICOFC>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 58Fe–54Fe 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
Frierdich, A.J., Beard, B.L., Scherer, M.M., Johnson, C.M., 2014. Determination of the Fe(II)aq–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 56Fe/54Fe 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
Ilina, 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., Hodierne, 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., Quéré, C.L., Harrison, S.P., Anderson, R.F., 2005. Role of Marine Biology in Glacial-Interglacial CO2 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., Freydier, 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., Freydier, R., 2010. High-Precision Determination of the Isotopic Composition of Dissolved Iron in Iron Depleted Seawater by Double Spike Multicollector-ICPMS. Analytical Chemistry 82, 7103–7111. 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 CO2 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 petrogleyic 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 CO2 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., Cirpka, 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 Archaean 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

Piepgras, 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., Delpech, 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 230Th and 232Th 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)2 preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method for high-throughput analysis of open-ocean Fe and Mn in seawater. Analytica Chimica Acta 565, 222–233. 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

Steinhoefel, 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 (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., Shiomoto, 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 photoproduced 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., Delepelaire, 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 CO2 uptake and implications for glacial atmospheric CO2. 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)2 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)2 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

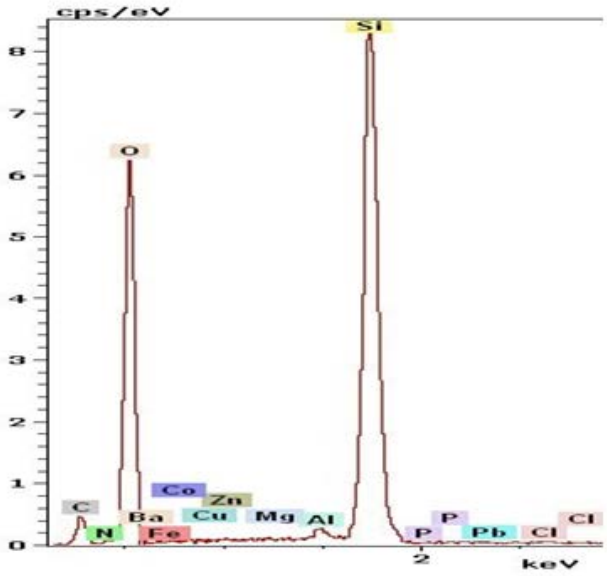
ANNEXE 2 : Élutions fractionnées sur colonne AG MP-1 190

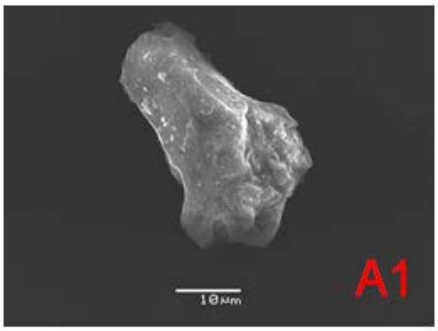
ANNEXE 3 : Concentrations en Aluminium particulaire et en Titane particulaire 191

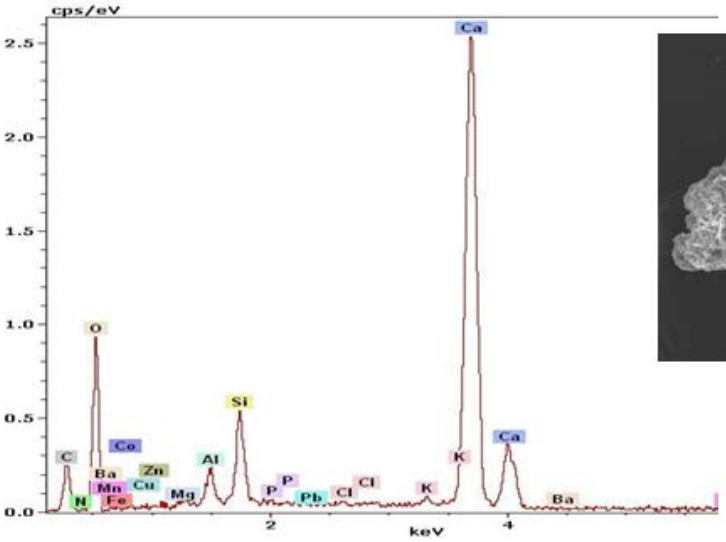
ANNEXE 4 : Calculs des fractions lithogénique de fer particulaire par l'aluminium et le titane particulaire 192

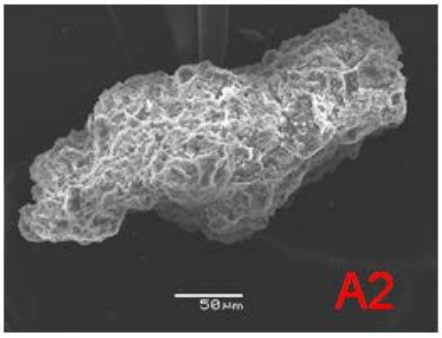
ANNEXE 1 : Photographies et spectres des filtres observés au Microscope Electronique à Balayage (MEB)

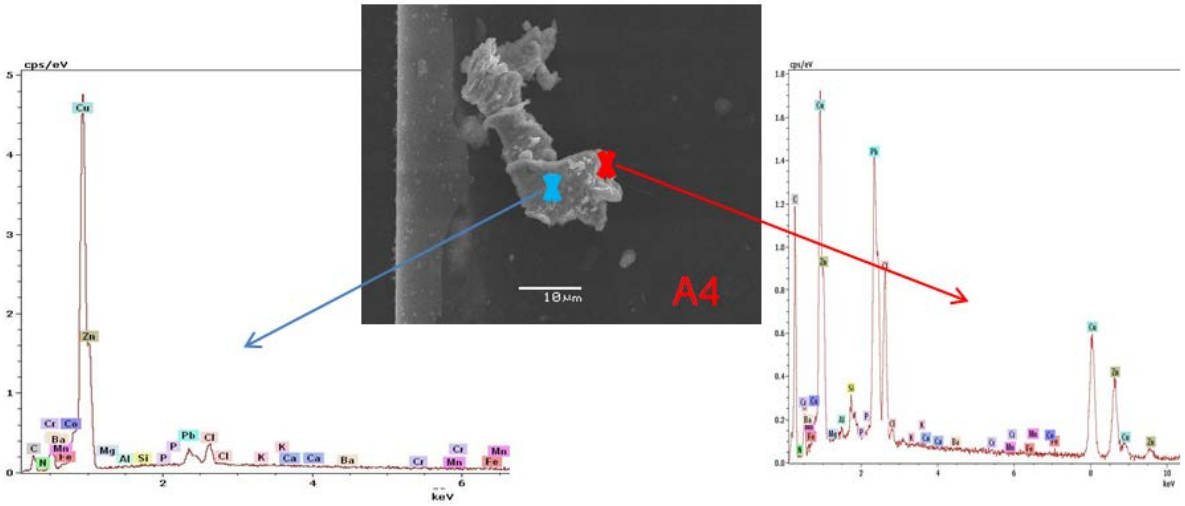
- Filtre de la station S1 à 2700m :

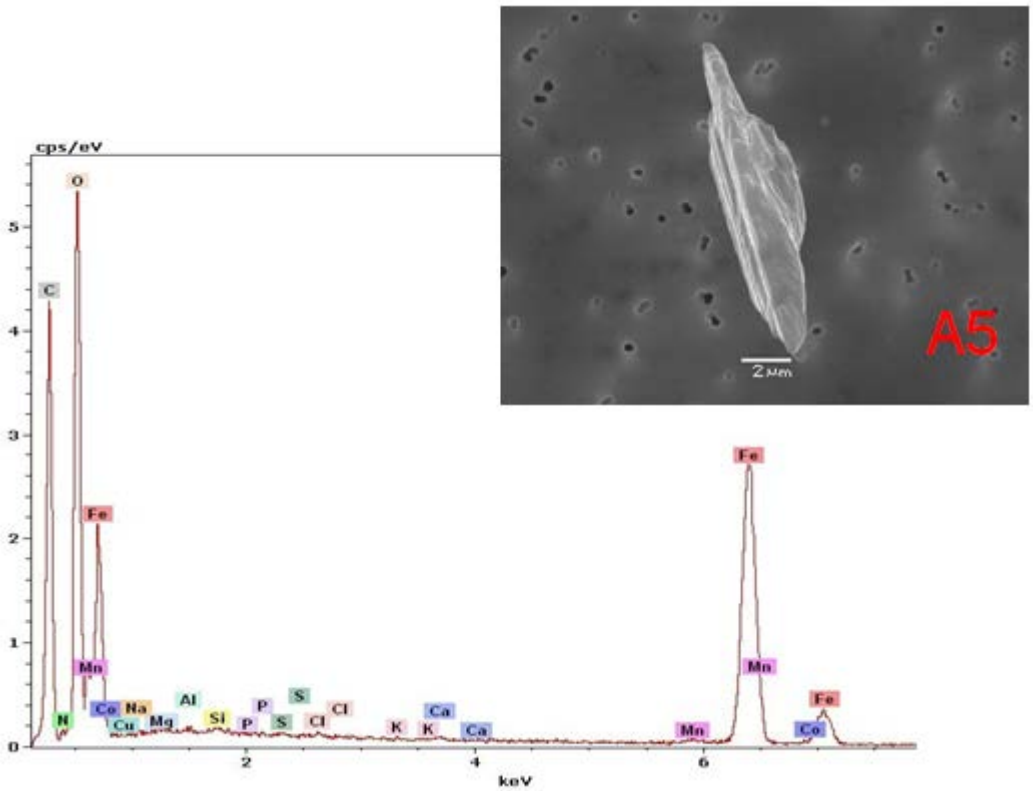






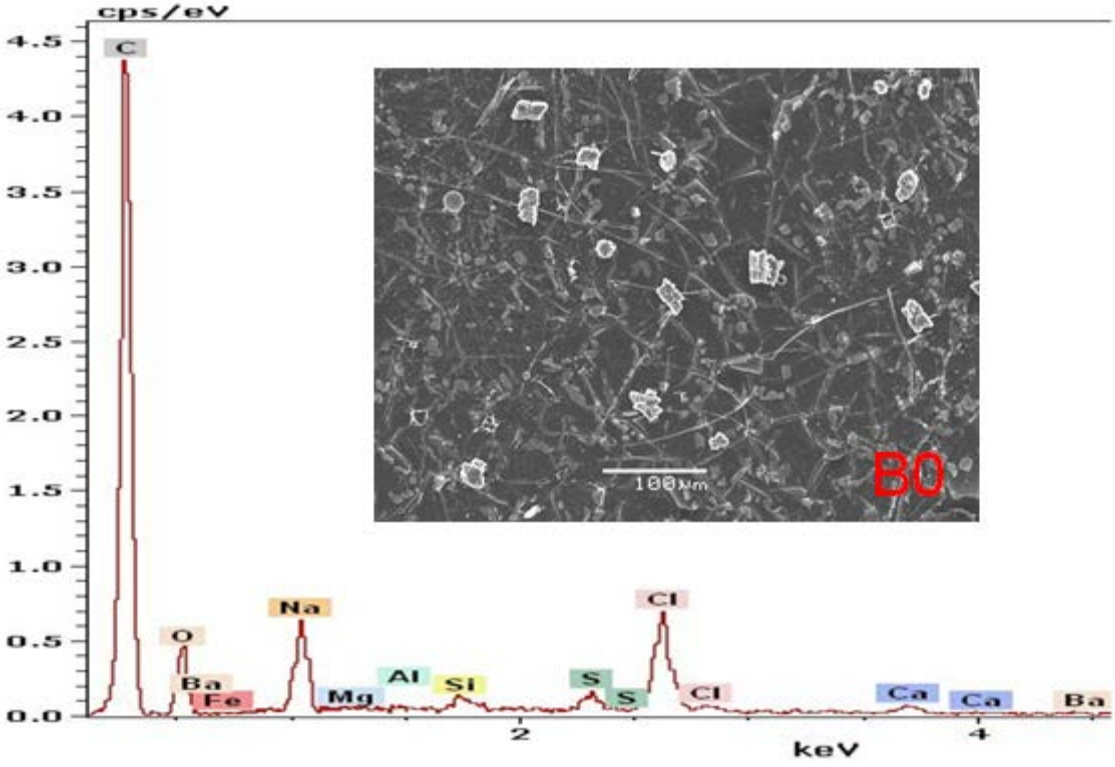


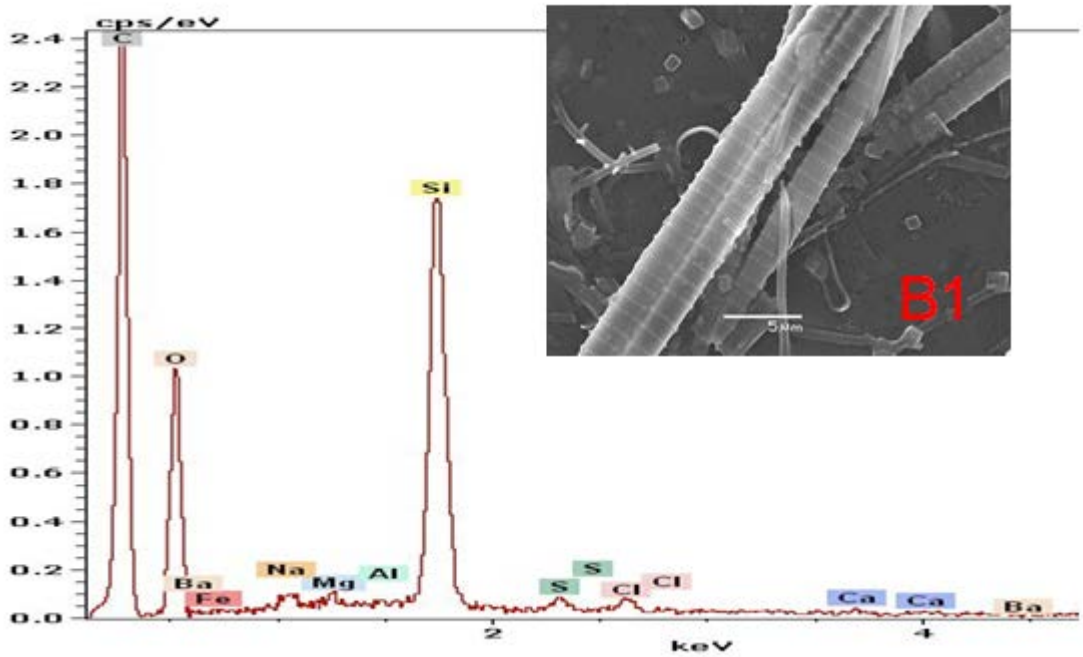




NB: Pas de spectre disponible sur l'ensemble du filtre, ni pour les photographies A3 et A6. Sur le filtre A4, le spectre de gauche correspond à l'analyse de la croix bleue sur la photo, et le spectre de droite à la croix rouge.

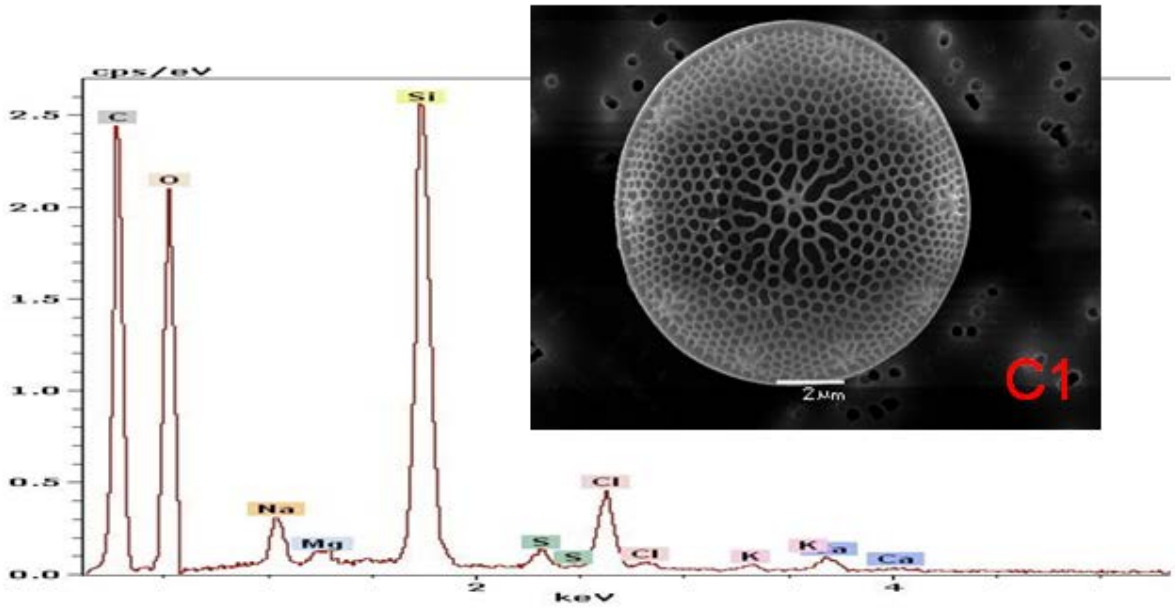
- <u>Filtre de la station S1 à 29m :</u>

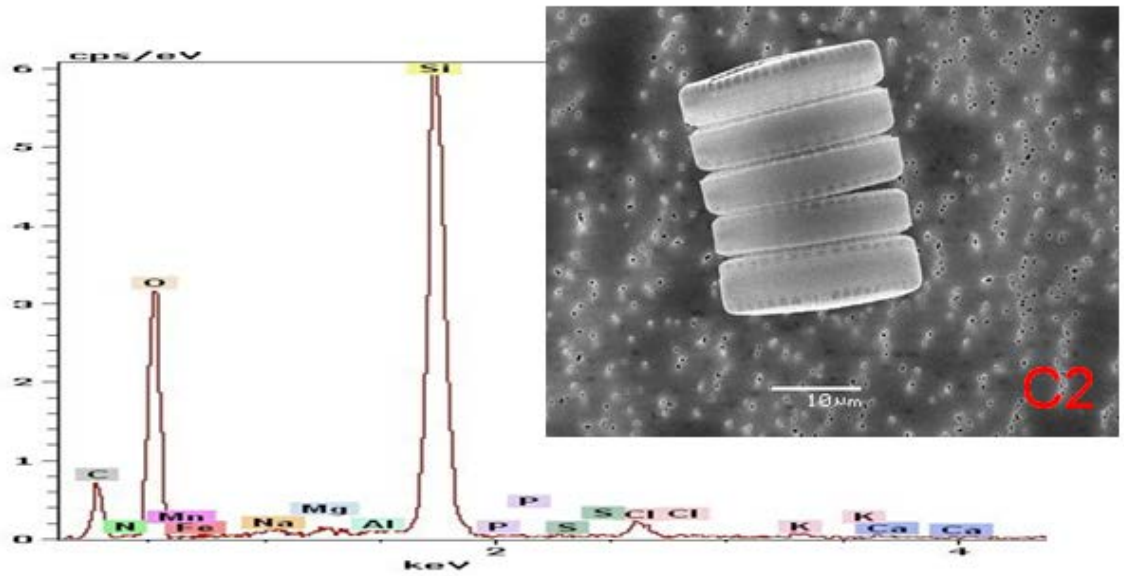




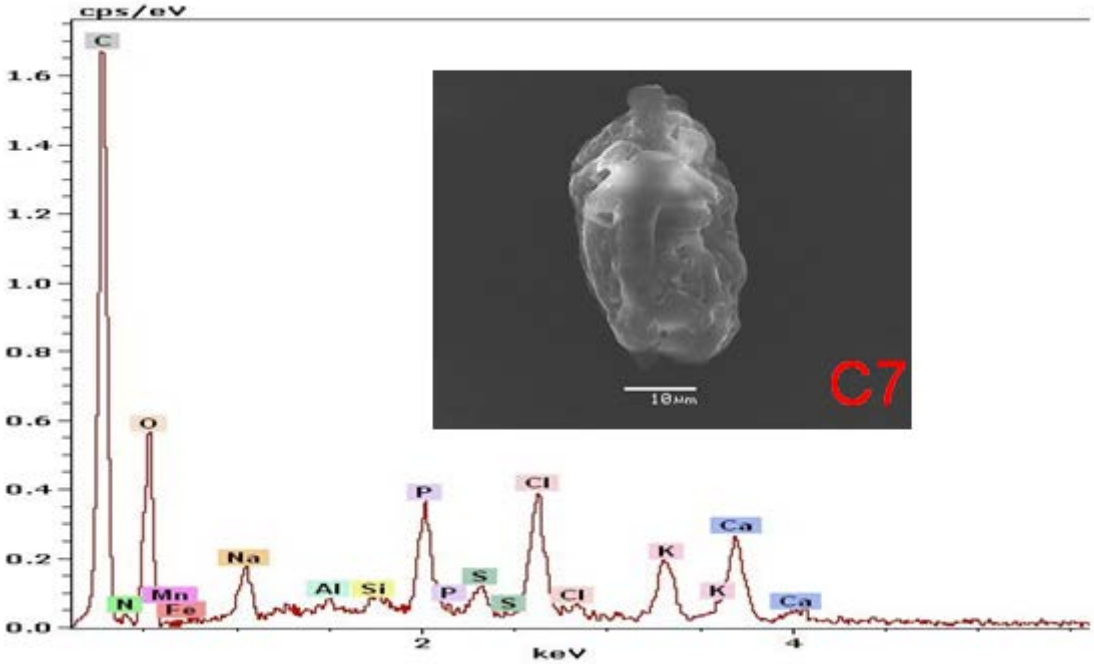
NB : Pour les photographies B2-B3-B4-B5 et B6, le spectre est identique à B1. Pas de spectre disponible pour la photographie B7

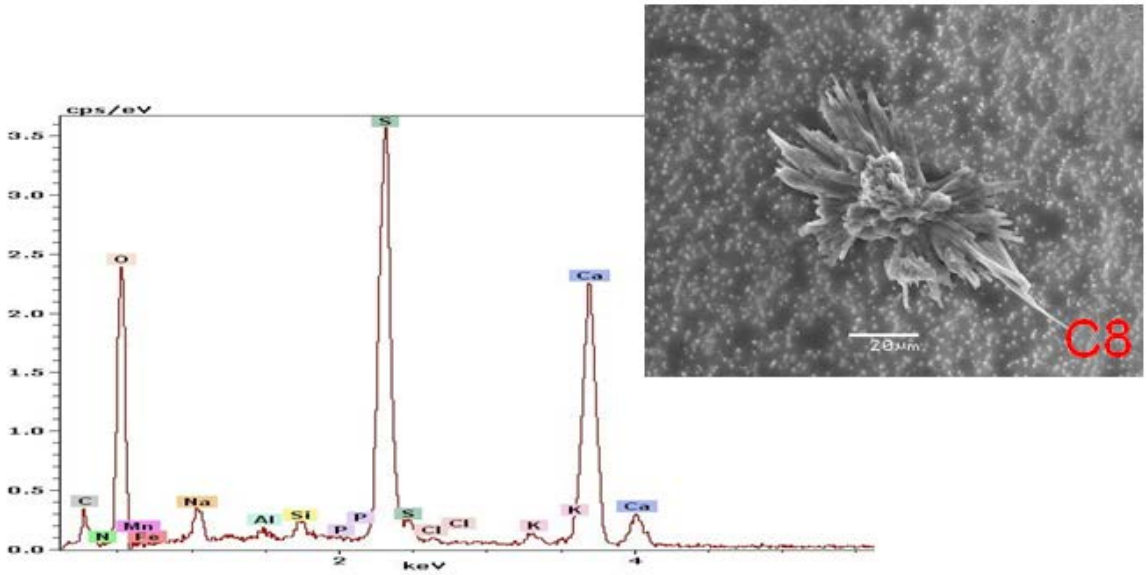
- <u>Filtre de la station S3 à 40m :</u>





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.


cps/eV
keV
C7
10µm
C
O
N
Mn
Fe
Na
Al
Si
P
S
Cl
K
Ca


cps/eV
keV
C8
20µm
C
O
N
Mn
Fe
Na
Al
Si
P
S
Cl
K
Ca

ANNEXE 2 : Élutions fractionnées sur colonne AG MP-1

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

Test AG MP-1	Fractions matrice cumulées: matrice chargée							Fraction fer	TOTAL
Fraction d'élution	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)	[PAl] (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)	[PAl] (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 particulaire par l'aluminium et le titane particulaire

	Profondeur (m)	PFe_{litho} par PAl (%)	PFe_{litho} par PTi (%)
Station S1	31	53%	41%
	51	20%	24%
	102	32%	32%
	203	52%	74%
	407	64%	73%
	763	74%	87%
	1271	77%	88%
	2797	78%	96%
	4068	92%	84%
Station S2	43.5	34%	n.d
	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
Station S3	28	8%	37%
	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_{litho} par PAl (%)	PFe_{litho} par PTi (%)
Station S4	56.5	47%	n.d
	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
Station S5	31	26%	47%
	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 (<0,4µm) et sur la fraction particulaire (>0,4µm) 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 0,02nmol/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.