



HAL
open science

**Devenir des éléments métalliques en milieu
hydrothermal profond : partition dissous-particulaire
effective et spéciation dans le mélange fluide
hydrothermal-eau de mer précoce**

Laura Cotte

► **To cite this version:**

Laura Cotte. Devenir des éléments métalliques en milieu hydrothermal profond : partition dissous-particulaire effective et spéciation dans le mélange fluide hydrothermal-eau de mer précoce. Autre. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2017. Français. NNT : 2017BRES0116 . tel-01780170

HAL Id: tel-01780170

<https://theses.hal.science/tel-01780170>

Submitted on 27 Apr 2018

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.

Thèse préparée à l'Université de Bretagne Occidentale

pour obtenir le diplôme de DOCTEUR délivré de façon partagée par
L'Université de Bretagne Occidentale et l'Université de Bretagne
Loire

Spécialité : Chimie Marine
École Doctorale Sciences de la Mer et du Littoral

présentée par

Laura Cotte

Préparée au Laboratoire des Sciences de
l'Environnement Marin (IUEM) et au
Laboratoire Environnement Profond
(Ifremer) à Brest

Devenir des éléments métalliques en milieu hydrothermal profond : partition dissous-particulaire effective et spéciation dans le mélange fluide hydrothermal-eau de mer précoce

Thèse soutenue le 6 décembre 2017
devant le jury composé de :

Rachel MILLS / *Rapporteur*

Professor of Marine Geochemistry, Dean of Faculty of
Natural and Environmental Sciences, University of
Southampton

Cédric GARNIER / *Rapporteur*

Maître de conférences (HDR), Laboratoire PROTEE,
Université de Toulon

Mathilde CANNAT / *Examinatrice*

Directrice de recherche (CNRS), Institut de Physique du
Globe de Paris, Université Paris Diderot

Gabriel BILLON / *Examineur*

Professeur des Universités, Laboratoire de Spectrochimie
infrarouge et Raman, Université Lille 1

Mathieu WAELES / *Directeur de thèse*

Maître de conférences (HDR), Laboratoire des Sciences
de l'Environnement Marin, IUEM, Brest

Pierre-Marie SARRADIN / *Co-directeur de thèse, invité*

Cadre de recherche, Laboratoire Environnement Profond,
Ifremer, Brest

Ricardo RISO / *Représentant UBO, invité*

Professeur des Universités, Laboratoire des Sciences de
l'Environnement Marin, IUEM, Brest



INSTITUT
UNIVERSITAIRE
EUROPÉEN
DE LA MER



À la mémoire de Benoît Pernet-Coudrier.

Remerciements

Je tiens à remercier ici toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail. Sans votre soutien, tout cela n'aurait pas été possible.

Je souhaite d'abord exprimer toute ma reconnaissance envers mon directeur de thèse, Matthieu Waeles. Merci Matthieu pour m'avoir guidée, soutenue et surtout fait confiance pendant ces trois années. Merci aussi pour toutes tes corrections, ton aide et ta grande disponibilité, particulièrement ces derniers mois.

Je remercie sincèrement Pierre-Marie Sarradin, mon co-encadrant de thèse, pour avoir toujours su placer ce travail dans un contexte plus global et m'avoir montré comment il pouvait s'intégrer à d'autres disciplines. Merci pour tes corrections de chapitres, mais surtout pour ton enthousiasme constant durant ces trois années.

Mes remerciements vont également à Ricardo Riso pour ses conseils et encouragements lors des premières manips de titration, pas toujours évidentes, et pour avoir toujours su rester jovial et bienveillant en toute circonstance.

Un grand merci aux membres du jury, en particulier Rachell Mills et Cédric Garnier pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Thank you Pr. Mills for reviewing this manuscript. Merci également à Mathilde Cannat et Gabriel Billon pour avoir accepté de lire ce manuscrit et d'assister à ma soutenance.

Merci à tous mes collaborateurs: Agathe Laës, ma première directrice de stage (il y a 4 ans déjà..!), pour toutes les données Chemini et les discussions, scientifiques ou non, toujours dans la bonne humeur; Cécile Cathalot pour les données d'oxygène, son aide pour « apprivoiser » R et ses conseils bien utiles pour l'après thèse. Merci aussi à Valérie Chavagnac pour ses précieuses concentrations dans le fluide pur et pour m'avoir orientée et conseillée lors de mon comité de thèse. Enfin merci à Ewan Pelleter pour son expertise en minéralogie et pour le don de matériel de référence certifié adapté à mes échantillons.

Les analyses ICP n'auraient pu être réalisées sans Céline Liorzou, Marie-Laure Rouget et Bleuenn Gueguen. Un grand merci à vous pour votre professionnalisme et votre grande sympathie!

Et bien sur, je n'oublie pas la Team MoMARSAT, avec qui j'ai eu la chance d'embarquer. En particulier Nicolas Gayet, Cécile Cathalot, Agathe Laës, Pierre-Marie Sarradin, mais aussi

Laurent Gautier, Julien Legrand, Bérengère Husson, Marjolaine Matabos, Jozée Sarrazin, Philippe Rodier, Françoise Lesongeur, Loïs Maignien, Pascal Pichavant et Gérard Guyader: merci pour tous les bons moments à bord! Mention spéciale à Laurent pour son talent avéré au babyfoot et pour les « quelques » batailles d'eau à bord!

I would also like to thank Dario Omanović and Ivanka Pižeta for their warm welcome when I went to Institut Ruđer Bosković and for bringing me to Martinska. Thank you Dario for all what I have learnt from you and for your constant help and support while I was struggling with speciation measurements. Thank you Ivanka for the « explanations of theory » and for your enthusiasm during my two stays. And, of course, I thank all the nice people I met while I was there: Jasmin Pađan, Ana-Marija Cindrić, Matea Vrdoljak, Nuša Cukrov, Cédric Garnier, Veronique Lenoble (and the kids :-)), Neven Cukrov, Višnja Pižeta, Mihaela Olujić... Thank you all for all the nice moments shared in Zagreb, Martinska or, more recently, in Paris or Brest.

Un grand merci aux étudiants qui m'ont assistée ces 3 années: Lise Maillard, Kevin le Bihannic et Julien Vialat. Merci aussi à tous les collègues du LEMAR pour votre bonne humeur quotidienne et les bons moments passés. Je pense en particulier à Lauriane Marie pour sa spontanéité, sa simplicité et sa joie de vivre; pour ses chocolats maison, l'élevage (infructueux) de poissons rouges et d'animaux préhistoriques (triops), les fous rires et les discussions philosophiques sur le sens de la vie. Merci d'avoir été là aussi lors des moments plus sombres, particulièrement l'année dernière. Merci à Jean-François et Stéphane, pour leurs blagues quotidiennes et leur gentillesse; Peggy pour ta bonne humeur, pour nous avoir fait découvrir l'élevage de triops et pour ton super gâteau BEURRE/amandes. En parlant de gâteau, Léo merci pour tes super cannelés (je n'ai toujours pas tenté d'en faire!) mais aussi pour votre soutien même quand vous étiez loin avec Lauriane. Merci à Nina et Sonia pour les pauses cafés, les discussions, les courses à pied (parfois (souvent ?) suivies d'un kebab...;-p). Johann et Jeremy merci pour votre bonne humeur et pour avoir restauré notre super aquarium (quand va-t-il pondre ce poisson d'ailleurs ?). Johann je te souhaite plein de courage et de réussite pour la suite de ta thèse ! Je remercie aussi l'équipe des plongeurs de l'IUEM pour leur grande sympathie: Isabelle, Thierry et Erwan. Enfin, Gene et Anne-So, un grand merci pour votre gentillesse : grâce à vous c'était un plaisir de faire de l'administratif ! Merci aussi à Philippe Nonnotte, du LGO, pour sa bonne humeur (et notamment pour m'avoir sauvée du désespoir en m'aidant à regonfler mes pneus un vendredi soir!).

Merci à toutes les collègues de la danse africaine, pour l'ambiance, les super musiques, les spectacles de fin d'année...Je pense en particulier à: Christine, Julie, Emilie, Emina et Florence! Et bien sûr, merci David pour tes super chorées et ta joie de vivre constante !

Je voudrais aussi remercier tous les collègues du LEP, qui m'ont accueillie cette dernière année. Mille mercis à mes compagnons de bureau: Pauline Chauvet et Joan Alfaro pour avoir supporté mes « quelques » moments de stress (folie? ;-)). Pauline, pour m'avoir permis de m'aérer l'esprit le temps de quelques balades avec Elorn, m'avoir convertie au Yoga Ashtanga (à tes souhaits) et aux magasins bio et pour les craquages/fous rires/discussions sur tous les sujets qui puissent exister...c'est ça les bavardes (pauvre Joan). Joan pour ta bonne humeur et ta patience (sauf pour l'administratif peut-être ?) et toutes nos conversations, dont une, quand même, sur l'origine de la Panda (Fiat ou Séat? ;-)). Merci à Yann Lelièvre, pour son humour et ses sondages farfelus, Maëla Péron et Thomas Day pour toutes les pauses midi rigolotes (et vos histoires de « d'jeuns »). Et que serait la pause de midi sans les incontournables mots-fléchés... Christophe Brandily, Sandra Fuchs, Nicolas Gayet, Martin Foviaux, Audrey Mat, Annaïg Wittische-Helou, Marjolaine Matabos, Loïc Michel, Morgane Hubert, Jean-Pierre Brulport, Pierre-Marie... Force 7, ça ne rigole pas (quoiqu'avec l'été on a senti une petite régression...). Un grand merci à Elisa Baldrighi et Nuria Sánchez pour avoir égayé l'été au labo avec votre joie de vivre (à quand le prochain TDM ?), Lucie Pastor pour les échanges de thé, Eve-Julie Pernet, Laure Bellec, Erwan Aublet, Julie Tourolle pour les cartes de Lucky Strike, Patricia Pignet pour sa grande gentillesse...Sans oublier les stagiaires: Valentin, Julien (thésard maintenant! Oulalaaa !!! ;-)), Antoine, Caroline et tous les collègues du LEP.

D'une façon ou d'une autre vous avez tous éclairé ces trois années de thèse.

Un immense merci à Adeline et François, pour leur soutien sans faille ces 3 années, même à distance. Merci pour tous les moments partagés à Brest, St Briec, Paris ou Bâle (comment on voyage trop hanlala !), les fous rires, les confidences, les discussions profondes sur le sens de la vie, sur la société... Merci surtout pour votre spontanéité et votre naturel qui font de vous des êtres si exceptionnels. Je remercie aussi ma p'tite Chloë d'amour, Marine-Sarah, Corentin et toutes celles et ceux qui ont fait partie de ma vie, à un moment donné, durant ces trois ans.

Enfin merci à ma famille, mon pilier depuis toujours. Je voudrais exprimer toute ma gratitude envers mes parents, toujours là pour moi quoiqu'il arrive, et sans qui je n'aurais pu arriver au bout de cette aventure. Merci à ma sœur pour tous ses petits colis réconfortants, toujours au bon moment.

Sommaire

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. DES DORSALES A LA CIRCULATION HYDROTHERMALE : FORMATION D'UN ECOSYSTEME INSOLITE	9
I.1. GENERALITES	11
I.1.1. Les dorsales océaniques	11
I.1.2. Formation de la croûte océanique.....	12
I.1.3. Les bassins arrière-arc	13
I.1.4. Structure de la croûte océanique.....	13
I.2. GENESE DE LA CIRCULATION HYDROTHERMALE	15
I.2.1. Formation du fluide hydrothermal.....	15
I.2.2. Diversité des fluides émis.....	19
I.3. LE GRADIENT DE MELANGE FLUIDE – EAU DE MER	24
I.3.1. Un mélange en plusieurs étapes	24
I.3.2. Diagramme de mélange.....	26
I.3.3. Traceurs de mélange.....	27
I.3.4. Distribution des métaux dans le mélange	28
I.4. FAUNE HYDROTHERMALE	38
I.5. CONCLUSION	40
CHAPITRE II. MATERIEL ET METHODES	43
II.1. INTRODUCTION	45
II.2. LE CHAMP HYDROTHERMAL LUCKY STRIKE.....	46
II.2.1. Caractéristiques géologiques.....	46
II.2.2. Caractéristiques des fluides hydrothermaux	48
II.2.3. L'observatoire EMSO-Açores	49
II.2.4. Sites de l'étude.....	51
II.3. ECHANTILLONNAGE.....	53
II.3.1. Le préleveur de la zone de mélange : PEPITO	53
II.3.2. Campagnes de prélèvement	54
II.3.3. Stratégie de prélèvement	56
II.3.4. Préparation du matériel et conditionnement des échantillons	61
II.4. ANALYSE DES METAUX DISSOUS ET PARTICULAIRES	63
II.4.1. Principe de la spectrométrie couplée à un plasma induit	64
II.4.2. Lavage du matériel et préparation des échantillons	64
II.4.3. Mesure de la fraction dissoute.....	65
II.4.4. Mesure de la fraction particulaire	68
II.4.5. Dérive du signal	71
II.5. ANALYSE DES CAPACITES COMPLEXANTES DU CUIVRE PAR VOLTAMPEROMETRIE A REDISSOLUTION CATHODIQUE (CLE-ADCSV)	72
II.5.1. Appareillage	72
II.5.2. Flaconnage et procédure de lavage	73
II.5.3. Reactifs	74
II.5.4. Concentration en Cu total dissous (dCu)	74
II.5.5. Détermination des capacités complexantes du Cu (CuCC)	75
II.5.6. Mesure du Carbone Organique Dissous.....	80
II.6. CONCLUSION.....	80

CHAPITRE III. PERFECTIONNEMENT METHODOLOGIQUE :	
COMPARAISON DES METHODES DE FILTRATION IN SITU ET EX SITU POUR LA	
DETERMINATION DES METAUX DISSOUS ET PARTICULAIRES EN MILIEU	
HYDROTHERMAL PROFOND.....	81
ABSTRACT	85
III.1. INTRODUCTION.....	86
III.2. MATERIALS AND METHODS	88
III.2.1. Study area	88
III.2.2. Sampling and filtration	88
III.2.3. Analysis of the dissolved fraction.....	89
III.2.4. Analysis of the particulate fraction.....	90
III.3. RESULTS	92
III.3.1. Characterization of the sampled mixing zone.....	92
III.3.2. Concentration changes after ex situ filtration	93
III.3.3. Mn, Mg and Li	94
III.3.4. U, V and As	95
III.3.5. Fe, Zn and Ba.....	95
III.3.6. Cd, Pb and Cu	98
III.4. DISCUSSION	98
III.4.1. Which elements require in situ filtration?.....	98
III.4.2. On the processes occurring in ex situ filtration	100
III.5. CONCLUSION	102
ACKNOWLEDGMENTS.....	103
CHAPITRE IV. COMPORTEMENT DU FER DANS LE MELANGE	107
ABSTRACT	111
IV.1. INTRODUCTION.....	112
IV.2. MATERIALS AND METHODS	113
IV.2.1. Study area	113
IV.2.2. Sampling strategy in the early mixing	114
IV.2.3. Trace metal analysis in the early mixing	117
IV.2.4. Collection and analysis of end-members fluids.....	117
IV.3. RESULTS AND DISCUSSION	118
IV.3.1. Dissolved and particulate Fe in the early mixing zone	118
IV.3.2. Input of dissolved iron from secondary venting	122
IV.3.3. Dissolved-particulate partition of Fe as compared to that of Cu and Zn.....	123
IV.3.4. Implications of our findings and new constraints on the Fe budget	126
IV.4. CONCLUSION	130
ACKNOWLEDGMENTS.....	130
CHAPITRE V. REPARTITION DISSOUS – PARTICULAIRE EFFECTIVE DES	
METAUX DANS LE MELANGE	
	131
ABSTRACT	135
V.1. INTRODUCTION	136
V.2. MATERIAL AND METHODS	138
V.2.1. Location of sampling	138
V.2.2. Fluid collection and sample processing	139
V.2.3. Determination of dissolved and particulate concentrations	139
V.3. RESULTS	141

V.3.1. Characterization of the mixing gradient	141
V.3.2. Metal partitioning in the early buoyant plume.....	141
V.3.3. Particulate sulfur over the early mixing.....	149
V.3.4. Molar ratios in hydrothermal particles.....	153
V.4. DISCUSSION	154
V.4.1. Inter-site variability of dissolved and particulate metal concentrations.....	154
V.4.2. On the chemical processes occurring upon mixing	158
V.5. CONCLUSION	173
ACKNOWLEDGEMENT	174
SUPPLEMENTARY INFORMATION.....	175
CHAPITRE VI. SPECIATION DU CUIVRE DANS LE MELANGE	189
ABSTRACT.....	193
VI.1. INTRODUCTION.....	194
VI.2. THEORY	195
VI.2.1. Copper complexation.....	195
VI.2.2. Titration of natural binding ligands	197
VI.2.3. Side reaction coefficient	199
VI.2.4. Calculation of the complexing capacity	200
VI.3. METHODS	202
VI.3.1. Sampling sites.....	202
VI.3.2. Sampling method.....	203
VI.3.3. Storage strategy and analyses performed for the assessment of Cu speciation	205
VI.3.4. Voltammetric measurements	207
VI.3.5. Total dissolved Cu and Mn concentrations in untreated samples.....	210
VI.3.6. Dissolved organic carbon	211
VI.4. RESULTS AND DISCUSSION.....	211
VI.4.1. Master variables.....	211
VI.4.2. In situ concentrations of sulfides and oxygen	212
VI.4.3. Description of the voltammograms	213
VI.4.4. Cu-complexing ligand parameters.....	220
VI.4.5. On the nature of dissolved copper ligands in the early buoyant plume	224
VI.4.6. Chemical changes of in situ speciation in laboratory conditions	228
VI.5. CONCLUSION	229
ACKNOWLEDGEMENTS.....	231
SUPPLEMENTARY INFORMATION.....	233
CONCLUSION GENERALE	241
PERSPECTIVES.....	247
ANNEXE : VARIABILITE INTERANNUELLE	251
ELEMENTS MAJORITAIREMENT DISSOUS: FE, BA ET CA	253
ELEMENTS MAJORITAIREMENT PARTICULAIRES: ZN ET CU.....	257
REFERENCES	261
RESUME.....	286
ABSTRACT.....	286

Liste des figures

- Figure 0-1.** Procédure pour l'extraction de sulfures polymétalliques. Prototype d'un véhicule minier testé en Septembre 2017 dans la zone maritime d'Okinawa (<http://www.meti.go.jp>)..... 5
- Figure I-1.** Répartition des dorsales océaniques (lignes vertes) et des zones de subduction (lignes rouges) dans l'océan global (Frisch et al., 2010). 11
- Figure I-2.** Représentation schématique de la tectonique des plaques. Le fonctionnement des dorsales océaniques et des bassins arrière-arc est également présenté. Source: <http://data.abuledu.org/wp/>..... 13
- Figure I-3.** Distribution des principaux champs hydrothermaux répertoriés dans le monde. Carte tirée de Kelley & Shank (2010). 14
- Figure I-4.** Schéma général illustrant la mise en place de la circulation hydrothermale ainsi que les interactions eau-roches de subsurface affectant la composition chimique de l'eau de mer. La formation de la cheminée ainsi que la dispersion du panache sont également représentés (Yves Fouquet, ©Ifremer). 16
- Figure I-5.** a) Représentation schématique de la circulation hydrothermale sur les rides médio-océaniques. Les différentes étapes de maturation du fluide hydrothermal (recharge, zone de réaction et décharge) sont également présentées (Alt, 1995). b) Modèle de circulation du fluide après séparation de phase. La phase vapeur remonte rapidement vers le plancher tandis que la phase saumure est stockée, formant des bassins de saumures (brine pool), ou remonte lentement. Le schéma global est tiré de Fontaine et al. (2007). 18
- Figure I-6.** Fumeurs focalisés se distinguant par la couleur de leur panache. A gauche: fumeur noir du champ hydrothermal Rainbow (MAR, campagne Biobaz 2013). A droite: fumeur blanc (MAR, campagne Hermine 2017). 20
- Figure I-7.** Deux fumeurs translucides présentant une morphologie différente. A gauche: fumeur formant une cheminée sur le champ hydrothermal Menez Gwen (MAR, campagne Biobaz 2013). A droite: le fluide émane directement d'une fissure dans le plancher sur le champ hydrothermal Lucky Strike (MAR, Momarsat 2014). 21
- Figure I-8.** Fumeur translucide actif du champ hydrothermal de Lost City formant une cheminée blanche carbonatée (10 m de hauteur, Kelley et al., 2005). 23
- Figure I-9.** A) Illustration de la dispersion latérale (NBP) du panache hydrothermal sur une échelle de 100 à 4000 km de la zone d'émission. Les cercles concentriques représentent les concentrations des différentes formes dissoutes (d; $< 0,45 \mu\text{m}$) et particulaires (p; $> 0,45 \mu\text{m}$) du Fe et du Mn au cours du mélange tardif. La spéciation chimique du Fe est également présentée (camemberts): dFeOxy représente les oxyhydroxydes de Fe (voir I.3.4.1.ii) et dFeL la part de Fe complexée à des ligands organiques L (voir I.3.4.2.ii). Les flèches représentent l'agrégation de pFe et pMn à d'autres particules issues de la colonne d'eau. Tirée de Fitzsimmons et al. (2017). B) Représentation schématique des

échelles de mélanges précoce (EBP) et intermédiaire (BP) sur un fumeur noir de Capelinhos (MAR, Momarsat 2015). Notez la transparence du fluide avant la première étape du mélange (EBP), la précipitation des particules contenues dans le fluide ne semblant pas avoir encore débuté.....	26
Figure I-10. Diagrammes de mélange en milieu hydrothermal. [E] représente la concentration de l'élément dont on cherche à définir le comportement dans le mélange. A) Comportement d'un élément de concentration élevée dans le fluide pur. B) Cas d'un élément dont la concentration est plus élevée dans l'eau de mer. Schéma inspiré de Aumond (2013) et Marie (2016).	27
Figure I-11. Concentrations en V, As et Cr particulaires (pV, pAs et pCr, pM) en fonction du Fe particulaire (pFe, nM). L'utilisation du pFe comme traceur permet l'identification des éléments impliqués dans des processus de co-précipitation ou d'adsorption à la surface des oxydes de Fe. Les corrélations significatives témoignent en effet du processus d'incorporation du V, As et Cr dans les oxyhydroxydes de Fe (German et al., 1991).....	31
Figure I-12. Schéma de spéciation du Cu en fonction des concentrations en sulfures a) en l'absence et b) en présence de ligands organiques L (Al-Farawati & van den Berg, 1999).	34
Figure I-13. Transport du a) dFe, b) dMn, c) dAl et d) ³ He, maintenus en phase dissoute sur plus de 4000 km, dans le Pacifique Sud (Resing et al., 2015).....	37
Figure I-14. A) Assemblage de modioles <i>Bathymodiolus azoricus</i> criblées de gastéropodes (Menez Gwen, MAR, Biobaz 2013); B) Crabe <i>Chaceon</i> recouvert de bactéries filamenteuses se nourrissant d'une modiole (Menez Gwen, MAR, Biobaz 2013).....	39
Figure II-1. Schéma simplifié des méthodes de prélèvement et d'analyses sur un échantillon issu du champ hydrothermal Lucky Strike. La bouteille E représente l'échantillon. Seul le pH est mesuré à bord, les analyses étant effectuées à terre, au laboratoire.....	45
Figure II-2. Carte bathymétrique du champ hydrothermal Lucky Strike (Ondréas et al., 2009). WBF : West Boundings Faults ; EBF : East Boundings Faults. A) Emplacement du champ sur la dorsale médio-atlantique ; B) Emplacement du volcan central dans la vallée axiale (cadre noir) ; C) Coupe transversale de la vallée axiale au niveau du volcan central.	46
Figure II-3. Carte microbathymétrique du volcan central sur le champ Lucky Strike (Escartin et al., 2015). Les points noirs représentent les sites actifs répertoriés. Les contours rouges délimitent les dépôts d'origine hydrothermale détectables. Les lignes pointillées représentent les limites de la chambre magmatique souterraine (AMC).	47
Figure II-4. Carte bathymétrique du sommet du mont Lucky Strike (Humphris et al., 2002). La zone de dépression (en bleu) entre les trois cônes volcaniques est recouverte d'un lac de lave fossilisé postérieur aux dernières fractures (lignes noires) induites par l'activité tectonique intense. Le lac de lave est ainsi caractérisé par une absence de fractures.	48
Figure II-5. Représentation schématique de l'observatoire EMSO-Açores (©Ifremer).....	50
Figure II-6. Carte des sites échantillonnés sur le champ hydrothermal Lucky Strike.	51

- Figure II-7.** Assemblage hydraulique de PEPITO. 1 : Entrée de l'échantillon via la canule de prélèvement manipulée par le ROV; 2 : Pompe péristaltique ; 3 : Valves d'équi-pression. Le fluide circule dans un circuit gravé dans la structure en PEEK du système. Des vannes solénoïdes en équi-pression contrôlées par ordinateur depuis la surface permettent de sélectionner la position où chaque échantillon sera orienté. Chaque position est nommée par une lettre (A à E) et numérotée de 1 à 3 (ex : A3). Les bouteilles titane visibles sur le schéma ont été remplacées par 15 poches en PVC équipées d'un filtre. 54
- Figure II-8.** Photographies du PEPITO positionné sur le ROV Victor 6000 retraçant son évolution entre 2012 et 2015. A) MoMARSAT 2012 – Une poche sur 2 est équipée d'un filtre (0,45 µM, d 47 mm, HATF, Millipore). Une partie de la poche non filtrée est filtrée à bord, le restant étant congelé pour une filtration ultérieure. B) MoMARSAT 2014 – Un support en bois a été ajouté au dispositif pour mieux fixer les poches de prélèvements. C) Le support en bois est définitivement remplacé par un support en polyoxyméthylène (POM) sur lequel les poches sont placées en quinconce pour assurer un remplissage optimal..... 55
- Figure II-9.** Echantillonnage du fumeur Aisics lors de la campagne de 2015. Les photos A, B, C, D et E montrent les différentes étapes du prélèvement le long du gradient de mélange (seulement 4 étapes sur 15 sont présentées). A) Vue de la cheminée dans son ensemble et mesure de la température du fluide pur à l'aide de la sonde HT. B) Echantillon A1 (4°C). C) Echantillon B2 (40°C). D) Echantillon C3 (80°C). E) Echantillon E3 (140°C). La flèche noire schématise le sens de déplacement de la canule..... 58
- Figure II-10.** Système de prélèvement de fluides sur le ROV Victor 6000. Couplage PEPITO/CHEMINI/Electrodes/Optodes. Le système complet est piloté depuis la surface dans le conteneur de pilotage du ROV. Une ailette insérée dans le circuit de pompage et filmée par une caméra permet de vérifier le bon fonctionnement du préleveur. En cas de bouchage (clogging) de la canule de prélèvement, il est possible d'inverser le sens de rotation de la pompe. La caméra permet également de vérifier le remplissage des poches. 59
- Figure II-11.** Té en PEEK et Tygon® permettant la séparation de l'échantillon pompé vers le PEPITO et les Chemini Fe et ΣS. Les électrodes sont connectées au niveau de la purge de PEPITO..... 59
- Figure II-12.** Variation de la température mesurée in situ au cours du prélèvement des échantillons PL05-601 C1 (n = 301 ; t = 5 min) et PL02-598 E3 (n = 241 ; t = 4 min). Pour C1, la température visée était de 90°C. La gamme de température a varié entre 30 et 155°C. La température moyenne est de 93°C. Pour E3, la température visée était de 140°C. La gamme de température a varié entre 120 et 165°C. La température moyenne est de 154°C. 60
- Figure II-13.** Méthode de sous-échantillonnage des poches du PEPITO durant la campagne MoMARSAT 2016. Les poches sont pesées à vide puis après échantillonnage. Les échantillons sont filtrés in situ. Les numéros orange indiquent l'ordre des différentes étapes effectuées. L'ensemble du matériel est pré-étiqueté avant la campagne. Les tubes en polypropylène (PP) sont également pré-pesés pour connaître le volume d'échantillon prélevé pour l'analyse des métaux dissous. 63

Figure II-14. Droites d'étalonnage externes typiquement obtenues pour les analyses ICP-AES et ICP-MS-HR: a) manganèse ; b) magnésium ; c) fer ; d) baryum.....	67
Figure II-15. Dérive du signal pour le Fe.	71
Figure II-16. En haut: Ordinateur équipé du logiciel de pilotage GPES 4.9; système à 3 électrodes 663 VA Stand; potentiostats PGSTAT128N et μ Autolab3. En bas : Schéma et photo des électrodes dans la cellule de mesure. 1) Cellule en quartz; 2) Arrivée de N ₂ (N ₂); 3) Electrode auxiliaire (EA); 4) Agitateur en quartz; 5) Electrode de référence (ER); 6) Electrode de travail (ET). Adapté de la thèse d'A.-M. Cindrić (2015).	73
Figure II-17. Système automatisé pour l'analyse des capacités complexantes du Cu. Le passeur d'échantillons permet de remplir et de vider la cellule avec rinçage entre chaque échantillon. L'ensemble du système est contrôlé par GPES 4.9.....	78
Figure III-1. Ranges of temperature recorded during the 3 minutes of each sampling performed in the study area. Samples are classified by ascending order of Mn _T concentrations. Sample name includes the number of the dive (e.g. 502-01) and the number of the blood bag used for sampling (e.g. A2).....	93
Figure III-2. Contribution of the dissolved phase (%) to total metal concentrations as a function of Mn _T (μ M). Dots represent the dissolved phase: white circles refer to <i>in situ</i> filtration (IS), blue circles to on-board filtration (OB) and dark blue circles to laboratory filtration, after freezing (LF). The scale for the contribution of dissolved Mn, Li, Mg, U and V was magnified to better show effects/differences potentially induced by <i>ex situ</i> filtration.	97
Figure IV-1. (a) Main known hydrothermal fields of the Mid-Atlantic Ridge. (b) Vent discharge sites of the Lucky Strike field where dissolved and particulate concentrations of Fe were measured after in-situ filtration.	113
Figure IV-2. Concentrations of dissolved Fe (dFe) and particulate Fe (pFe) after in-situ filtration at several main smokers of the Lucky Strike field. dFe and pFe concentrations are given as a function of dissolved Mn (dMn), a conservative tracer of the mixing of hydrothermal fluids with deep seawater. Error bars are within the symbols. The regression lines for these data are provided in Table IV-3 and data are given in supplementary information (data set S1).	119
Figure IV-3. Dissolved and particulate concentrations of Fe, Cu and Zn (26 July 2014 data) and concentrations of labile sulfide (Σ S) and Fe(II) at the main smoker of Aisics. Concentrations of Fe, Cu and Zn are summarized in Table IV-4. Σ S and Fe(II) data (Table IV-5) were obtained after <i>in situ</i> measurements with the CHEMINI analyser and can be plotted as a function of either dissolved Mn or temperature thanks to the linear dMn-T relationship obtained at the main smoker of Aisics (Figure IV-5).	123
Figure IV-4. Dissolved Fe concentrations (dFe) as a function of dissolved Mn concentrations (dMn) at the main smoker, auxiliary smoker and diffusive smoker of Aisics.	124
Figure IV-5. dMn-T relationship obtained at the main smoker of Aisics with the PEPITO sampler.	126

Figure IV-6. Dissolved Fe concentrations as a function of dissolved Mn concentrations along the continuum mixing gradient from hydrothermal solutions of the Mid-Atlantic Ridge (MAR) to North Atlantic Deep Waters (NADW). From right to left: hydrothermal solutions (bigger colored circles, our study); buoyant plumes in-situ filtered at Lucky Strike (37°N), TAG (26°N) and Snakepit (23°N) fields (white and colored filled circles, our study); neutrally-buoyant plumes 200-400 m above MAR at 26°N, 23°N, 5°S and 12°S (grey filled symbols, from refs: James & Elderfield, 1996; Bennett et al., 2008; Saito et al., 2013; Hatta et al., 2015), water-column anomalies reported ~500 km away from MAR axis at 28°N and 12°S (colored open squares, from refs: Fitzsimmons et al., 2013; Saito et al., 2013; Hatta et al., 2015). NADW indicates concentrations in the North Atlantic Deep Waters (seawater end-member, from ref: Hatta et al. (2015)). Note that different cut-off were used to define the dissolved fraction in these studies, i.e. 0.2 μm (Hatta et al., 2015), 0.4 μm (James & Elderfield, 1996; Bennett et al., 2008; Fitzsimmons et al., 2013; Saito et al., 2013) and 0.45 μm (this study). However very high consistency in dFe measurements is generally observed when these different pore sizes are compared (Fitzsimmons & Boyle, 2012). 129

Figure V-1. Map of the black and clear smokers sampled at the Lucky Strike hydrothermal vent field. 140

Figure V-2. Dissolved and particulate concentrations of Fe, Zn and Cu at the main smokers of Capelinhos (2015), Aisics (2015), Y3 (2015), Cypress (2015), White Castle (2014) and Sapin (2014) all located at the Lucky Strike vent field. For the full scale plots of dFe, the reader is referred to the corresponding graphs and data published in Waeles et al. (2017). Red dashed lines show linear regression (forced to 0) between Fe and Mn with the corresponding dFe to dMn ratios (R_{Fe}), also published in (Waeles et al., 2017). Note the differences in dMn scale for Capelinhos. 143

Figure V-3. Dissolved and particulate concentrations of Ba and Ca at the main smokers of Capelinhos (2015) and Aisics (2015). The 4 other sites show a similar partitioning than the one observed at Aisics. 149

Figure V-4. Concentrations of dFe, dBa and dCa as a function of dMn over the 6 vent sites sampled at the LSHF (2014, 2015 and 2016). Discrepancies in concentrations at Capelinhos compared to the sites from MLSHF are easily noticeable. 151

Figure V-5. Concentrations for pS, pFe, pZn, pCu, pBa and pCa along the mixing gradient and their corresponding proportions in the hydrothermal particles collected at Capelinhos, Aisics, Y3, Cypress and White Castle (2015). The associated dataset is presented in Table V-1. 152

Figure V-6. Molar ratios pZn/pFe, pCu/pFe, pCa/pFe and pBa/pFe in particles versus dMn at Aisics, Sapin, Cypress, Y3, Capelinhos and White Castle for the 3 years of sampling. The corresponding dataset is provided in Table SV-3. Note that concentration for particulate Ca at Sapin are not available. 159

Figure V-7. In situ chemical parameters (O_2 , ΣS) and pH (measured on board) as a function of dMn along the mixing gradient of Capelinhos, Aisics, Cypress and White Castle (2015). Free inorganic sulfides ($\Sigma S = H_2S + HS^- + S^{2-}$) were measured with the CHEMINI analyzer and dissolved O_2 was monitored with an Optode (Aanderaa) during each sampling. Free sulfides are not available at Y3 and Sapin. The corresponding

dataset is presented in Table SV-2. ΣS data can be plotted either against dMn or temperature thanks to the linear dMn-T relationship obtained at each smoker (Figure SV-3). 161

Figure V-8. Calculated mineralogy in particulate samples at Capelinhos, Y3, Aisics, Cypress and White Castle (see next page). Calculations were performed using the method described by Klevenz et al. (2011). (top) Concentrations for each mineral in vent fluid particles. (bottom) Proportions (mol%) of each mineral in particulate samples. Note the changes in x and y axes between each site. 168

Figure V-9. Pearson correlation matrix of all particulate metal concentrations measured at the five vent sites: Capelinhos, Aisics, Y3, Cypress and White Castle. Crosses stand for correlations which are not statistically significant (p -value > 0.05). Size and intensity of circles are proportional to the correlation coefficients, as indicated on the right axis. Note that 2 more elements are taken into consideration (pMg and pSr) in addition to pFe, pCu, pZn, pBa, pCa and pS. 172

Figure VI-1. (A) Main black smoker Aisics (Endmember temperature: 307°C) at the Lucky strike vent field (MAR) sampled during the Momarsat 2015 and 2016 cruises using the PEPITO sampler. The titanium-Silicon inlet coupled to the ROV temperature probe is also shown. (B) Main black smoker Y3 (Endmember temperature: 326°C) during sampling. (C) Overall view of the site Y3, Lucky Strike (MAR). (D) PEPITO sampler implemented on the ROV with freshly collected samples filtered in-situ. The reader might see that 2 PVC-bags were attached to each filter holder: 2 bags for each sample were thus collected in 2015. After recovery, one bag was frozen at -20°C whereas the other one was poisoned with NaN₃ and stored at 4°C with the aim to compare the impact of sample storage on Cu speciation. As freezing was suspected to worsen the aggregation of colloidal phases, only poisoned bags were analyzed at that moment. Samples collected in 2016 were treated the same way, as indicated in the text. 203

Figure VI-2. Summary diagram of the strategy used from the storage to the analyses for the assessment of the Cu complexing parameters. Samples stored in PFA-bottles were also analyzed by ICP for total dissolved copper (dCu) before being pretreated (see paragraph VI.3.5). RSS denote reduced sulfide species. 205

Figure VI-3. A) Typical voltammogram obtained for complexometric titrations in the untreated samples (1st set; e.g. 02598 C1). Untreated samples were 10-fold diluted in UVSW. B) Typical voltammogram obtained for the pretreated samples (e.g. 09632 C3). The right panel shows all Cu(SA)_x signals for the whole titration experiment. The detailed scale of potential in the inset is provided in Figure SVI-3. All titration experiments were performed after overnight equilibration at pH ~ 8.2 and 4 μM SA. Black signals correspond to the blank (UVSW). The Cu(SA)_x signal was extracted from the interfering signals (i.e. 'shoulders' at -0.27 V vs Ag/AgCl) observed at low additions of Cu for both sets of samples. 217

Figure VI-4. Typical titration curve obtained after voltammogram treatment and signal extraction (e.g. 10606 C3, 2015) with 14 Cu-standard additions (5 or 4 replicates), 4 μM of SA, 0.01 M borate buffer (pH ~ 8.2). 218

Figure VI-5. Concentrations of Cu-binding ligands and in-situ concentrations of free sulfides ($\Sigma S = H_2S + HS^- + S^{2-}$) measured with the CHEMINI analyzer at the main smoker of

Aisics in 2015 (dive 02598). Blue dots refer to the in-situ concentrations of dissolved oxygen (O ₂) measured by the Optode (Aanderaa). The linear relationship between temperature and dMn is $T (^{\circ}\text{C}) = 1.43(\text{dMn}) + 4$; $r^2 = 0.99$ (Figure SVI-4), where the intercept refers to the deep seawater temperature. Errors bars for [L] are summarized in Table VI-1.	221
Figure VI-6. Concentrations of Cu-binding ligands ([L], dive 10606) and in-situ concentrations of free sulfides ($\Sigma\text{S} = \text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-}$) measured with the CHEMINI analyzer at the main smoker of Y3 in 2014. The linear relationship between temperature and dMn is $T (^{\circ}\text{C}) = 1.35(\text{dMn}) + 4$; $r^2 = 0.99$ (Figure SVI-5).....	224
Figure VI-7. Concentrations of Cu-ligands and in-situ concentrations of free sulfides ($\Sigma\text{S} = \text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-}$) measured with the CHEMINI analyzer at the main smoker of Aisics in 2016. ΣS can be plotted as a function of dMn thanks to the linear relationship $T (^{\circ}\text{C}) = 1.47(\text{dMn}) + 4$; $r^2 = 0.94$ (Figure SVI-6).....	225
Figure A-1. Concentrations en Fe dissous (dFe) après filtration in situ sur Aisics, Capelinhos et White Castle. Les graphes compilent les 3 prélèvements réalisés en 2014, 2015 et 2016. Le fumeur auxiliaire échantillonné à Capelinhos est également présenté pour comparaison avec le fumeur noir principal.	254
Figure A-2. Concentrations en Ba dissous (dBa) après filtration in situ sur Aisics, Y3, Capelinhos, Cypress et White Castle. Les graphes compilent les 3 prélèvements réalisés en 2014, 2015 et 2016.	254
Figure A-3. Concentrations en Ca dissous (dCa) après filtration in situ sur Aisics, Y3, Capelinhos, Cypress et White Castle. Les graphes compilent les 3 prélèvements réalisés en 2014, 2015 et 2016.	255
Figure A-4. Comparaison des concentrations en Fe, Ba et Ca dissous après filtration in situ à 0.45 et re-filtration à 0.02 μm pour le fumeur Aisics (Momarsat 2016).....	256
Figure A-5. Concentrations en Zn particulaire (pZn) après filtration in situ sur Aisics, Y3, Capelinhos, Cypress et White Castle. Les graphes compilent les 3 prélèvements réalisés en 2014, 2015 et 2016.	257
Figure A-6. Concentrations en Cu particulaire (pCu) après filtration in situ sur Aisics, Y3, Capelinhos, Cypress et White Castle. Les graphes compilent les 3 prélèvements réalisés en 2014, 2015 et 2016.	258
Figure SV-1. PCA showing the different groups of sites with similar chemical properties. Total concentrations of Fe, Cu, Zn and Ba normalized to total Mn and then averaged at each mixing gradient are used for PCA. Only fluids emanating from the main black smokers are taken into account except at Montsegur and Tempo (diffused and auxiliary smokers). Each point depict one mixing gradient (for each year). Squares symbolize the average of all mixing gradients at each vent site.....	185
Figure SV-2. Molar ratios pCu/pFe, pZn/pFe, pCa/pFe and pBa/pFe in particles versus temperature (T $^{\circ}\text{C}$) at Aisics, Sapin, Cypress, Y3, Capelinhos and White Castle for the 3 years of sampling.	186

Figure SV-3. dMn-T relationship obtained at Capelinhos, Aisics, Cypress and White Castle with the PEPITO sampler.....	186
Figure SV-4. Molar ratios pMg/pFe and pSr/pFe in particles versus dMn for the 3 years of sampling.....	187
Figure SVI-1. Reduction peak of Mn(II) for sample 02598 C1: (1) before addition of Mn ²⁺ and after addition of (2) 5 and (3) 15 μM Mn ²⁺	235
Figure SVI-2. Shape of the voltammograms (without additions of Cu) when getting closer to the vent orifice for dive 02598 (by ascending order the signal corresponds to E3, C3, D2, B3, C1 and E1; deposition time 60 s).....	236
Figure SVI-3. Cu(SA) _x signals obtained for the pre-treated samples. The plot corresponds to the inset of Figure 3B but with the potential scale provided.....	237
Figure SVI-4. dMn-T relationship obtained at Aisics (dive 02598, 2015) with the PEPITO sampler. The linear regression is used so that the ΣS concentrations can be plotted as a function of their corresponding dMn (if T _{PEPITO} and T _{CHEMINI} are different).....	238
Figure SVI-5. dMn-T relationship obtained at Y3 (dive 07582, 2014) with the PEPITO sampler.....	238
Figure SVI-6. dMn-T relationship obtained at Aisics (dive 09632, 2016) with the PEPITO sampler.....	239

Liste des tableaux

- Table III-1.** Results of elemental determination in the certified reference material PACS-2. 91
- Table III-2.** Dissolved and particulate concentrations measured in the 26 samples with their associated limits of detection (LOD). D refers to dissolved concentration ($<0.45\mu\text{m}$), P to particulate concentration. IS: *in situ* filtration, OB: on-board filtration (after retrieval) and LF: laboratory filtration (after freezing). Sample name is composed of the number of the dive (e.g. 502-01) and the number of the blood bag used for sampling (e.g. A1). Samples are classified according to the filtration method used (gray-scale) and by ascending Mn_T concentration. *Dissolved Cd, Pb and Cu were at nanomolar levels.... 104
- Table III-3.** Correlation coefficients between particulate concentrations of all the elements studied (12 variables analyzed). All samples were included except 505-04-E2 whose large concentration in particles would introduce substantial bias. Statistically significant correlations are shown in gray (p-value < 0.05). There are two main groups of highly correlated elements: 1) particulate Mn, Li, U, V, As, Ba and Fe; 2) Cd, Pb, Cu and Zn. There are also four smaller groups with less pronounced correlations, though statistically significant: 1) particulate Mg, Li, V and Cu; 2) Ba, Zn, Cd and Cu; 3) As, Zn and Cd; 4) V and Zn..... 105
- Table IV-1.** Overview of the hydrothermal vent gradients being sampled. The dilution factor range of each examined gradient was determined from the comparison of Mn concentrations in the gradient to Mn end-member concentrations (Table IV-2)..... 115
- Table IV-2.** End-member chemistry of hydrothermal fluids at Lucky Strike (this study), Snakepit and TAG (James & Elderfield, 1996). Concentrations in hydrogen sulfide (H_2S), Fe and Mn correspond to extrapolated zero-magnesium concentrations measured in gas-tight titanium syringe samples. Because pH values cannot be extrapolated to zero-magnesium, end-members pH values can only be suggested to be lower than those measured in the collected samples in which acidic hydrothermal fluid was partially mixed with seawater of pH 8.0..... 118
- Table IV-3.** dFe-dMn and pFe-dMn relationships in the mixing zone of the various vents examined after regression with the least squares method to the one parameter linear $\text{dFe}=\text{a}\times\text{dMn}$ and $\text{pFe}=\text{b}\times\text{dMn}$ models (F-tests indicated that a two parameter linear model, i.e. with slope and intercept, did not significantly increase the R^2). The determination of the Fe fraction being preserved as dissolved species upon mixing was deduced from the $\text{a}/(\text{a}+\text{b})$ ratio. Uncertainties on the $\text{a}/(\text{a}+\text{b})$ ratio were deduced from confidence intervals at 95% on a and b. Note that the relationships obtained at the main smokers of Aisics, Y3, Cypress, White Castle and Capelinhos are displayed in Figure IV-2. 121
- Table IV-4.** Dissolved and particulate Fe, Zn and Cu concentrations measured at the main smoker of Aisics (26 July 2014). 124
- Table IV-5.** Labile sulfide (ΣS) and Fe(II) data obtained at the main smoker of Aisics after *in situ* measurements with the CHEMINI analyser. 125
- Table IV-6.** Dissolved and particulate Fe concentrations obtained in the neutrally buoyant plume of TAG and Snakepit. Data from cruise CD-77 are from James and Elderfield

(1996); data from cruise Geotraces-GA03 are from Hatta et al. (2015) and Ohnemus and Lam (2015). A regression with the least square method with these data gives $d\text{Fe}+p\text{Fe}=6.8 d\text{Mn}$ ($R^2=0.88$) at TAG and $d\text{Fe}+p\text{Fe}=4.3 d\text{Mn}$ ($R^2=0.89$) at Snakepit. When compared to the Fe:Mn ratio of their relative well-focused black smoker source, i.e. 8.0 at TAG and 5.7 at Snakepit (James and Elderfield, 1996), about 15% and 25% of Fe is “missing” in the neutrally buoyant plumes of TAG and Snakepit, respectively... 127

Table V-1. Dissolved and particulate concentrations for Mn, Fe, Cu, Zn, Ba and Ca in the early buoyant plume of Capelinhos, Aisics, Y3, Cypress, White Castle and Sapin from the Lucky Strike hydrothermal field (Momarsat 2014 and 2015). Particulate concentrations for S, Mg and Sr as well as mean temperature (recorded during sampling) are also provided. 144

Table V-2. Calculated concentration for each mineral phases in vent fluid particles from Capelinhos, Y3, Aisics, Cypress and White Castle (2015 data). Samples are classified by ascending order of dMn concentrations. 165

Table VI-1. Calculated complexing parameters for Cu (L and K'_{CuL}) obtained in untreated samples (2015) from Aisics and Y3 hydrothermal vents (Lucky Strike, MAR). Mean temperature (recorded during sampling) as well as pH, total dissolved manganese (dMn) and total dissolved copper (dCu) concentrations measured are also provided. 222

Table VI-2. Calculated complexing parameters for Cu (L^* and K'^*_{CuL}) and dissolved Cu concentrations ($d\text{Cu}^*$) obtained in pretreated (air purged-filtered) samples from Aisics hydrothermal vent (2016). Mean temperature (recorded during sampling) as well as pH, total dissolved manganese (dMn), total dissolved copper (dCu) and DOC concentrations obtained before any pretreatment of these samples are also provided. 222

Table VI-3. Concentrations of ΣS (H_2S , HS^- , S^{2-}) and O_2 obtained with *in situ* instruments at Aisics and Y3 hydrothermal vents. In order to plot all *in situ* parameters as a function of dMn, the corresponding manganese concentrations ($d\text{Mn}_{\Sigma\text{S}}$) were estimated from T_{CHEMINI} thanks to the linear $d\text{Mn}-T_{\text{PEPITO}}$ relationship obtained at Aisics and Y3 (see SI). 223

Table SV-1. Dissolved and particulate concentrations for Mn, Fe, Cu, Zn, Ba and Ca in the early buoyant plume of White Castle, Capelinhos and Aisics from the Lucky Strike hydrothermal field (Momarsat 2016). Particulate concentrations for S, Mg and Sr as well as mean temperature and pH are also provided..... 177

Table SV-2. Free inorganic sulfides (ΣS) and dissolved O_2 data obtained at the main smoker of Aisics after *in situ* measurements with the CHEMINI analyser and the Optode (Aanderaa), respectively. pH was measured on board. $T_{\Sigma\text{S}}$ corresponds to the mean temperature monitored during the ΣS measurement. ΣS data can be plotted a function of either dMn or temperature thanks to the linear dMn-T relationship obtained at each smoker (data not shown). 178

Table SV-3. $p\text{Zn}/p\text{Fe}$, $p\text{Cu}/p\text{Fe}$, $p\text{Ca}/p\text{Fe}$ and $p\text{Ba}/p\text{Fe}$ ratios in particles along the mixing gradient for the 3 years of sampling (2014, 2015 and 2016). 181

Table SVI-1. End-member concentrations in the fluids sampled at Lucky Strike (extrapolated to Mg-zero) from T. Leleu PhD thesis 2017 and V. Chavagnac (GET, CNRS) and in deep seawater. 235

Liste des abréviations

CLE-AdCSV: Competitive Ligand Exchange – Cathodic Stripping Voltammetry

CuCC: Copper Complexing Capacities

dCu: (total) dissolved copper

DOC: Dissolved Organic Carbon

DPASV: Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry

ETFE: Ethylene tetrafluoroethylene

FEP: Fluorinated Ethylene Propylene

HMDE: Hanging Mercury Drop Electrode

ICP-AES: Inductive Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

ICP-MS-(HR): Inductive Coupled Plasma – Mass Spectrometry – (High Resolution)

PCA: Principal Component Analysis

PFA: Perfluoroalkoxy

PP: Polypropylene

PTFE: Polytetrafluoroethylene

ROV: Remotely Operated Vehicle

RSS: Reduced Sulfur Substances

SA: Salicyladoxime

SW: Seawater

UVSW: UV-irradiated seawater

Introduction

Lors d'une plongée du submersible américain Alvin sur la dorsale des Galápagos en mai 1976, des anomalies de température ainsi qu'un excès d'hélium et de manganèse sont mesurés dans les eaux profondes et sont le témoin direct de l'existence d'émanations de fluides hydrothermaux (Klinkhammer et al., 1977; Lonsdale, 1977; Lupton et al., 1977). Ce n'est que l'année suivante, dans cette même zone et à bord de l'Alvin, qu'ont lieu les premières observations directes d'édifices hydrothermaux actifs (Corliss et al., 1979), auxquelles succèdent les premières caractérisations chimiques des fluides prélevés (Corliss et al., 1979; Edmond et al., 1979a, 1982). L'existence d'une circulation hydrothermale dans la lithosphère était depuis longtemps invoquée pour expliquer les anomalies thermiques mesurées au niveau des dorsales océaniques (Lister, 1972). L'observation directe de tels systèmes a ainsi confirmé le rôle fondamental de la circulation hydrothermale dans le refroidissement rapide de ces zones volcaniques. La découverte d'une faune extraordinaire associée à ces émanations de fluide était cependant insoupçonnée, cette abondance de vie se développant malgré l'absence de lumière, la forte pression et l'apport infime de matière organique issue de la surface. De cette découverte historique, il y a tout juste 40 ans, naît alors un engouement de la communauté scientifique pour ces écosystèmes originaux, dont le nombre observé dans tous les océans ne cessera de croître, tant sur les dorsales que sur les bassins arrière-arc.

La circulation hydrothermale joue un rôle fondamental sur la composition chimique de l'Océan. Le fluide hydrothermal est formé par percolation de l'eau de mer au sein du plancher océanique fracturé, sa composition chimique dépendant du type de roches traversées en subsurface. Suivant son expulsion de la croûte, le fluide hydrothermal est chaud (250 à 400 °C), généralement acide ($3 \leq \text{pH} \leq 5$), dépourvu d'oxygène et potentiellement toxique car très riche en métaux (Von Damm et al., 1985; Charlou et al., 2000; Douville et al., 2002). D'autres composés chimiques réduits tels que l'hydrogène sulfuré, le méthane et le dihydrogène sont généralement présents en grande concentration dans le fluide pur (Charlou et al., 2002). Ces derniers sont oxydés par les producteurs primaires chimiosynthétiques, premiers maillons de la chaîne alimentaire dont dépendent la survie et le développement des communautés animales endémiques de l'environnement hydrothermal.

La rencontre entre le fluide hydrothermal et l'eau de mer, froide et oxygénée, provoque de nombreuses réactions chimiques dont la manifestation la plus frappante est la formation de nuages de particules, issues de la précipitation importante de métaux tels que le fer ou le cuivre. La zone de mélange reste complexe à étudier et ce malgré les progrès techniques

accomplis ces dernières années. La turbulence du mélange rend les prélèvements difficiles à effectuer malgré l'adresse des pilotes de submersibles tels que le ROV (Remotely Operated Vehicle), équipements incontournables pour travailler à de telles profondeurs. En dépit des difficultés techniques rencontrées, il est maintenant avéré qu'une partie des métaux tels que le cuivre, le zinc et le fer précipite sous forme de sulfures polymétalliques dans les premières secondes du mélange et que le fer restant en solution est progressivement oxydé (Rudnicki & Elderfield, 1993). D'autres processus tels que la complexation organique ou la formation de nanoparticules ont été reportés et sont capables de contrebalancer ces phénomènes de précipitation en stabilisant les métaux en solution (Bennett et al., 2008). En 40 ans de recherche, de nombreuses avancées ont ainsi permis de mieux comprendre les processus chimiques se produisant dans la zone de mélange et notamment d'établir que les sources hydrothermales sont une source importante de métaux dans l'Océan. Par exemple, des apports significatifs de fer d'origine hydrothermale ont récemment été mesurés sur plusieurs milliers de kilomètres, et ce dans tous les bassins océaniques (Nishioka et al., 2013; Saito et al., 2013; Resing et al., 2015). L'export de métaux, en particulier de fer, à de telles distances de la zone d'émission contribuerait ainsi au développement de la production primaire dans les régions oligotrophes de l'Océan, notamment dans les zones de résurgences des eaux profondes (Tagliabue et al., 2010; Li et al., 2014).

Si le comportement des métaux, principalement du fer, est relativement bien connu dans le panache hydrothermal très dilué, c'est à dire de quelques centaines à quelques milliers de kilomètres de la zone d'émission, les processus chimiques affectant les métaux dans les premières secondes/minutes du mélange sont encore peu documentés (Sarradin et al., 2008; Klevenz et al., 2011; Gartman et al., 2014; Findlay et al., 2015). Pourtant, la partie initiale du mélange est le siège de changements physico-chimiques extrêmes résultants de forts gradients de température, de pH et d'oxygène sur de très petites échelles de distances (< cm). Les facteurs chimiques contrôlant la distribution des communautés microbiennes et animales sont donc peu contraints, bien que la répartition des assemblages biologiques semble dépendre de la spéciation chimique de certains éléments (Shank et al., 1998; Luther et al., 2001).

Alors que la compréhension du fonctionnement global de ces écosystèmes reste aujourd'hui incomplète, les ressources minérales générées par l'activité hydrothermale seraient immenses et sont maintenant très convoitées face à l'épuisement des minerais terrestres (Glover & Smith, 2003). Ces ressources minérales incluent notamment les sulfures polymétalliques

riches en métaux tels que le cuivre, le zinc, l'or, l'argent, mais également en terres rares. Les métaux et les terres rares sont par exemple utilisés dans la fabrication de téléphones portables, dont la demande explose ces dix dernières années (Hein et al., 2013). Des prototypes d'engins nécessaires à l'extraction de ces minerais sur les sites hydrothermaux inactifs sont déjà développés, notamment par la compagnie minière Nautilus Minerals. En septembre 2017, la première extraction-test mondiale a même été menée dans la zone maritime d'Okinawa au Japon (Figure 0-1) par le METI (Ministry of Economy, Trade and Industry) et la JOGMEC (Japan Oil, Gas and Metals National Corporation).

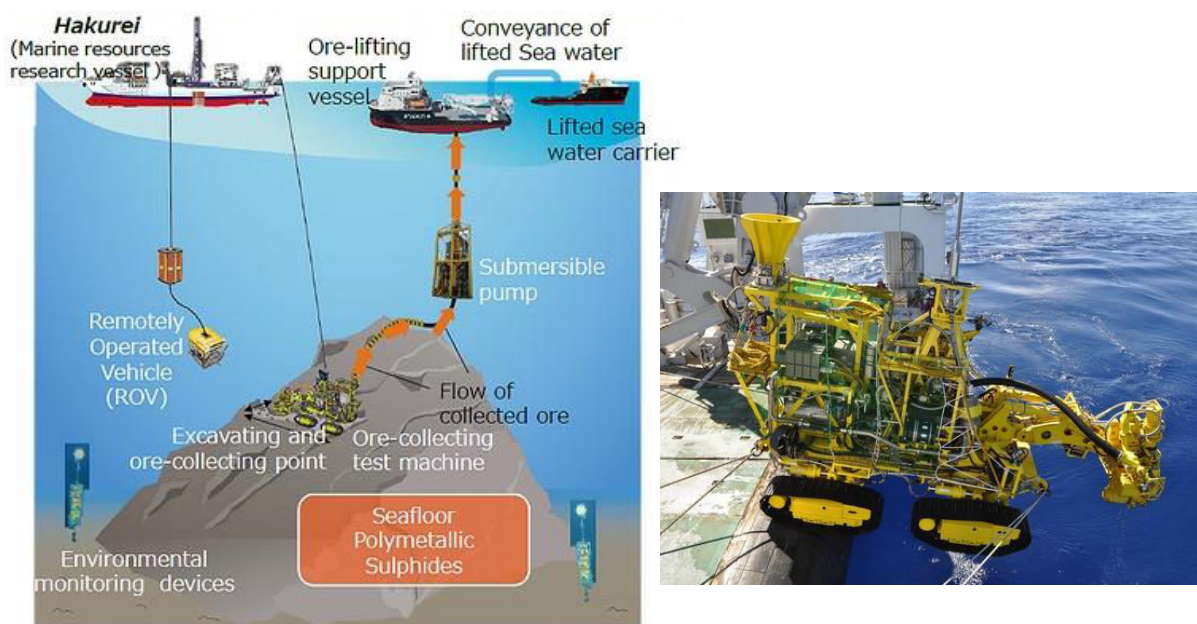


Figure 0-1. Procédure pour l'extraction de sulfures polymétalliques. Prototype d'un véhicule minier testé en Septembre 2017 dans la zone maritime d'Okinawa (<http://www.meti.go.jp>).

L'impact environnemental de l'exploitation minière de ces dépôts de sulfures est peu connu (Dyment et al., 2014). Bien que la faune semble peu abondante sur ces sites inactifs, la formation de panaches de particules riches en métaux se dispersant dans la colonne d'eau pourrait être nuisible pour les organismes pélagiques. Ces panaches pourraient finalement atteindre les sites hydrothermaux actifs, constituant un stress pour les organismes en présence.

S'il est utopique de stopper toute exploitation minière étant donné l'épuisement des gisements terrestres et le besoin toujours croissant de minerais, il apparaît toutefois crucial de gérer ces ressources de façon responsable et durable afin de préserver la biodiversité marine associée. Une des façons d'anticiper l'impact environnemental de l'exploitation minière sous-marine

serait d'apporter de nouvelles réponses quant aux processus chimiques se produisant naturellement au cours de la dispersion du panache hydrothermal dans la colonne d'eau. La connaissance plus précise des espèces chimiques en jeu et de leur rôle dans le développement ou le déclin de communautés microbiennes ou animales permettraient notamment d'anticiper leur comportement face à un apport inhabituel de composés issus de l'extraction minière.

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte global. Son but est de déterminer le devenir et le partitionnement de métaux clés (fer, cuivre, zinc, etc.) entre les phases dissoute et particulaire dans le mélange précoce fluide hydrothermal-eau de mer. La progression des connaissances dans les milieux hydrothermaux profonds étant subordonnée au développement de méthodes analytiques capables de rendre compte de la complexité des différentes formes physico-chimiques mises en jeu mais aussi capables de « photographier » l'évolution des concentrations dans un gradient particulièrement dynamique (avec des temps de mélange de l'ordre de la seconde à la minute), ce travail a d'abord consisté à évaluer l'importance de la filtration *in situ*. Axée sur le champ hydrothermal Lucky Strike, site choisi pour la grande diversité de fluides hydrothermaux qui y sont émis (fumeurs focalisés noirs et translucides, apports diffus), cette étude vise également à mieux comprendre les processus chimiques naturels à l'origine des échanges de métaux entre les deux phases. Cette approche est nécessaire pour déterminer la spéciation des métaux plus finement dans le mélange et permettra potentiellement de mieux contraindre l'export de matière vers le sédiment ou vers la colonne d'eau océanique et de mieux caractériser les conditions environnementales contrôlant la structuration des assemblages faunistiques de ce champ. Les connaissances acquises seront également un atout potentiel pour prédire le comportement des particules remises en suspension via l'extraction minière de sulfures.

Le plan du manuscrit est structuré en six chapitres dont quatre sont rédigés sous forme de publications scientifiques. Le premier chapitre synthétise l'état des connaissances sur la formation des sources hydrothermales et les caractéristiques physico-chimiques des fluides associés. Un intérêt tout particulier est également accordé aux processus chimiques connus se produisant lors du mélange fluide hydrothermal-eau de mer.

Le second chapitre présente les caractéristiques géologiques et géochimiques du champ hydrothermal étudié et les différents fumeurs échantillonnés dans le cadre de cette étude. Il

présente également les méthodes d'échantillonnages et d'analyses employées pour l'acquisition de données sur les échantillons hydrothermaux.

Le chapitre trois présente une étude de perfectionnement méthodologique. Celle-ci démontre la nécessité de procéder à une filtration *in situ* lors de la collecte de fluides hydrothermaux afin de limiter les biais induits par les méthodes de filtration *ex situ* (à bord du navire ou après congélation).

Le chapitre quatre rapporte le partitionnement effectif du fer, après filtration *in situ*, entre les phases dissoute et particulaire dans le mélange fluide hydrothermal-eau de mer de plusieurs fumeurs du champ hydrothermal Lucky Strike. Cette approche originale, associée à des mesures dans le fluide pur, apporte de nouvelles contraintes sur les processus contrôlant les flux de fer d'origine hydrothermal à l'Océan.

Le chapitre cinq est consacré à l'étude des cations métalliques majeurs (fer, cuivre, zinc, calcium et baryum) sur différents fumeurs de Lucky Strike. L'analyse de leur partitionnement effectif entre les phases dissoute et particulaire a été réalisée dans le but de mieux contraindre les réactions de précipitation se produisant dans le mélange précoce. A l'échelle du champ, une variabilité spatiale des concentrations en métaux est également observée et discutée. En annexe, un complément d'étude sur la variabilité interannuelle des concentrations de ces métaux dans le mélange est finalement proposé.

Le dernier chapitre est dédié à l'étude de la spéciation chimique apparente du cuivre par voltammétrie. Il présente, d'une part, les ajustements analytiques nécessaires à l'analyse d'échantillons prélevés au niveau des sources hydrothermales et décrit, d'autre part, les caractéristiques des principaux ligands du cuivre dans le mélange précoce (concentrations et force de complexation).

Le manuscrit se termine par une conclusion générale de cette étude, suivie des perspectives envisagées.

**Chapitre I. Des dorsales à la circulation
hydrothermale : formation d'un
écosystème insolite**

I.1. Généralités

Formées au niveau des dorsales océaniques et des bassins arrière-arc, c'est-à-dire des zones d'accrétion océanique, les sources hydrothermales sont le fruit de mouvements de convection mantelliques et d'interactions physico-chimiques entre l'eau de mer profonde et la lithosphère océanique. La circulation d'eau de mer au sein de la croûte océanique puis son expulsion sous forme de fluide hydrothermal extraient la chaleur émanant de la source de magma, permettant l'évacuation d'environ 25% (~ 11 TW ; Stein & Stein, 1994) de la chaleur interne de la Terre (~ 43 TW ; Elderfield & Schultz, 1996). Les sources hydrothermales constituent ainsi un vaste moteur de refroidissement par convection de la croûte océanique (Alt, 1995).

I.1.1. Les dorsales océaniques

Les dorsales, chaînes de montagnes sous-marines, définissent la frontière entre deux plaques lithosphériques océaniques divergentes, sous lesquelles le manteau asthénosphérique supérieur remonte. Ces monts sous-marins s'étendent sur plus de 70000 km de longueur et se répartissent sur l'ensemble des bassins océaniques (Figure I-1). Les rides médio-océaniques constituent à elles seules 80% de l'activité magmatique du globe (Libes, 2009).

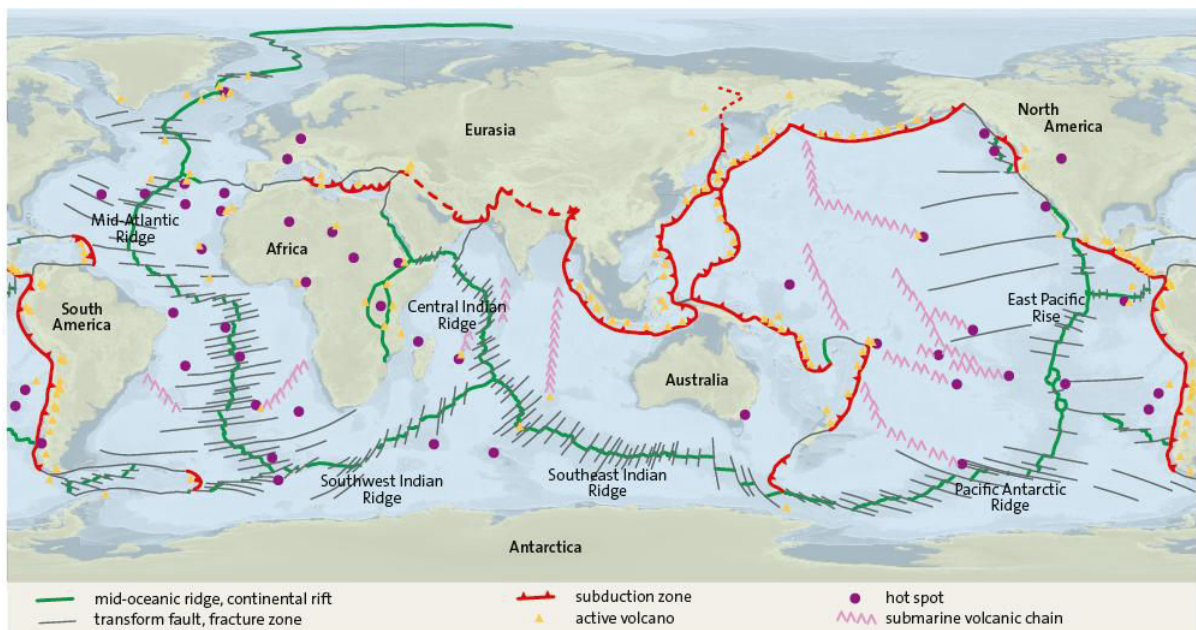


Figure I-1. Répartition des dorsales océaniques (lignes vertes) et des zones de subduction (lignes rouges) dans l'océan global (Frisch et al., 2010).

La vitesse d'écartement des plaques régit la morphologie et la topographie des dorsales, qui se répartissent en trois classes distinctes. Dans le cas de dorsales à vitesse d'expansion lente (1 à 5 cm.an⁻¹) telle que la dorsale médio-atlantique (MAR : ~ 2,2 cm.an⁻¹ ; DeMets et al., 1990), l'écartement de deux plaques entraîne la formation d'un rift, caractérisé en son centre par une vallée axiale profonde (1 à 2 km) appelée graben. Les dorsales rapides (8 à 18 cm.an⁻¹), comme la ride est-pacifique (EPR), sont plutôt marquées par le développement d'un dôme volcanique d'une centaine de mètres maximum, surmonté d'une vallée axiale étroite peu profonde (5 à 8 m) (Baker & German, 2004; Libes, 2009). Enfin, les dorsales de type « intermédiaire » (5 à 8 cm.an⁻¹ ; Beaulieu et al., 2015) arborent des caractéristiques propres aux deux classes précédentes, bien que moins accentuées.

I.1.2. Formation de la croûte océanique

De façon générale, la fusion partielle du manteau asthénosphérique engendre la formation de chambres magmatiques sous la zone d'étirement fissurée, à partir desquelles le magma, essentiellement basaltique, remonte pour former une nouvelle croûte océanique. Au contact de l'eau de mer, la lave expulsée est trempée, formant des empilements de boules de lave appelées pillow-lavas, et refroidit progressivement (Corliss, 1971). Le refroidissement des laves émises, associé aux fortes contraintes tectoniques d'extension propres aux dorsales, génère de nombreuses fractures et crevasses dans la nouvelle croûte océanique, cette dernière devenant plus ou moins perméable à l'eau de mer (Wilcock & Fisher, 2004). Les limites de la nouvelle croûte formée, appelées marges, peuvent soit ne plus évoluer (marge passive), soit être le siège d'une subduction lorsque la croûte océanique, très dense, entre en contact avec une autre plaque, continentale ou océanique, moins dense (marge active, Figure I-1 et Figure I-2). De ce processus de subduction découle le remaniement de la croûte océanique ancienne. Au niveau des marges actives et passives, des émissions de type suintements froids, riches en méthane et hydrocarbures (Olu et al., 1997 ; Sibuet & Olu-Le Roy, 2003) peuvent être générées mais ne seront pas abordées car n'entrent pas dans le cadre de cette étude.

La profondeur de la chambre magmatique, et donc l'activité volcanique, diffèrent selon la morphologie de la dorsale. Les dorsales rapides sont caractérisées par une chambre magmatique axiale peu profonde (~ 1,5 km), à l'origine d'une activité magmatique intense, marquée par de fréquentes éruptions volcaniques sur le plancher océanique (Fornari et al., 2004). Pour une dorsale lente, le magma est localisé en profondeur (ex: ~3 km, Lucky Strike,

ride médio-atlantique ; Singh et al., 2006) et les éruptions volcaniques sont plus rares. Le rift est ainsi ponctué d'édifices volcaniques épars (Smith et al., 1999; Kelley et al., 2002).

I.1.3. Les bassins arrière-arc

En arrière de la zone de subduction, une zone d'accrétion océanique appelée bassin arrière-arc, similaire à celle rencontrée au niveau des dorsales médio-océaniques, peut être générée sous la contrainte exercée par la plaque océanique descendante (Pearce & Stern, 2006). Cette zone de volcanisme actif est généralement formée au plus proche de la zone de subduction (Figure I-2). Bien que l'activité hydrothermale engendrée soit comparable à celle observée au niveau des rides médio-océanique, les fluides émis présentent des compositions chimiques uniques, comme par exemple un enrichissement important en baryum, arsenic et plomb (ex: Bassin de Lau ; Fouquet et al., 1991).

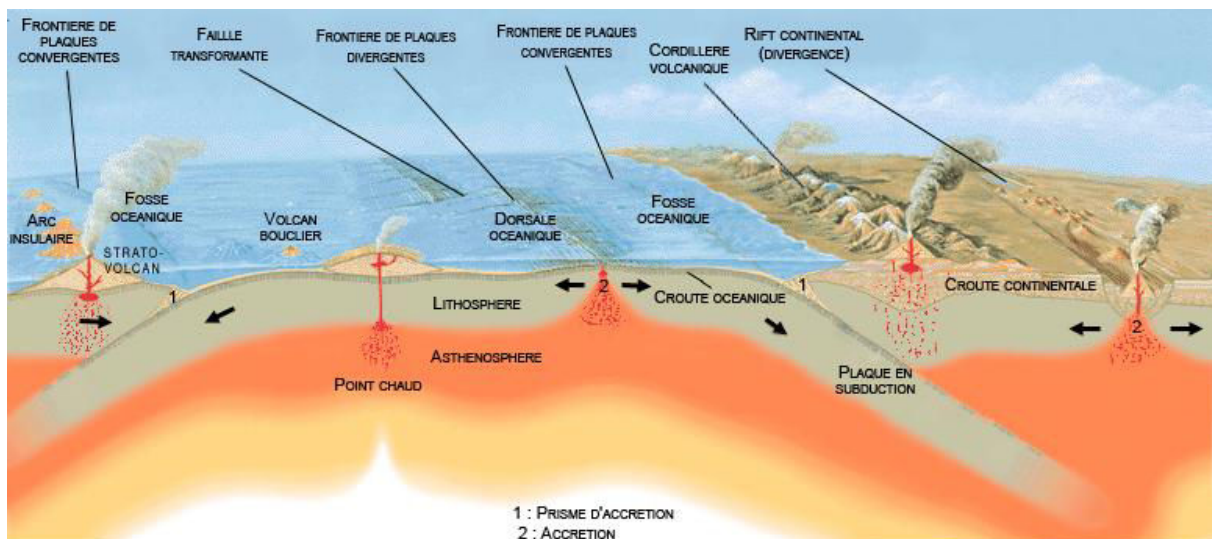


Figure I-2. Représentation schématique de la tectonique des plaques. Le fonctionnement des dorsales océaniques et des bassins arrière-arc est également présenté. Source: <http://data.abuledu.org/wp/>.

I.1.4. Structure de la croûte océanique

I.1.4.1. Nature et répartition des roches

La croûte océanique se divise en plusieurs strates superposées, chacune correspondant, en théorie, à une nature de roche bien définie. Le dépôt de sédiments d'origine pélagique, s'épaississant avec l'âge de la croûte, constitue la première couche. Les sédiments recouvrent la seconde couche formée de roches basaltiques (ex : pillow lavas) sous laquelle se trouve la

partie la plus profonde de la croûte, principalement constituée de gabbros (Alt, 1995). La seconde couche est divisée en deux sous-couches basaltiques 2A et 2B, la sous-couche 2A étant plus perméable et moins dense que la 2B (Barreyre et al., 2014b). En moyenne, l'épaisseur de la croûte avoisine les 7 km (White et al., 1992). Au-delà de la limite de la croûte, appelée Moho, affleurent les premières roches du manteau, principalement des péridotites. En réalité, la répartition des couches est plus hétérogène et des inclusions de roches de nature différentes (dykes) dans une même couche peuvent survenir, façonnant des substrats rocheux d'une grande diversité.

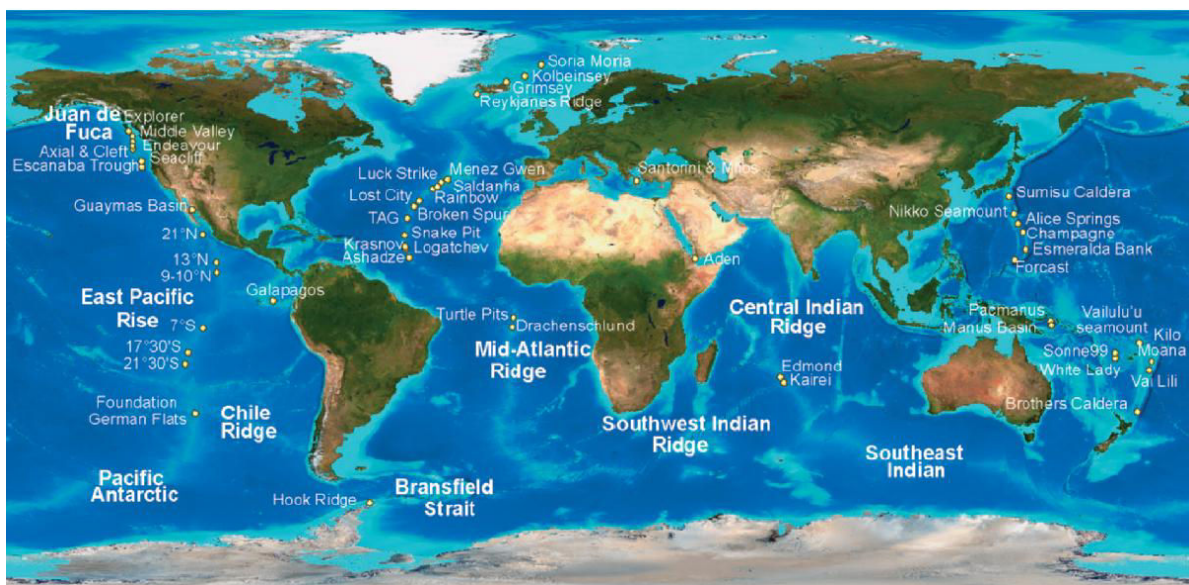


Figure I-3. Distribution des principaux champs hydrothermaux répertoriés dans le monde. Carte tirée de Kelley & Shank (2010).

I.1.4.2. Diversité des substrats rocheux

De nombreux champs hydrothermaux ont été répertoriés sur l'ensemble du globe (Figure I-3). Certains sont localisés sur des substrats durs constitués de roches dites « mafiques » (basaltes, gabbros), comme le champ hydrothermal Lucky Strike sur la ride médio-atlantique (Humphris et al., 2002). D'autres, en revanche, sont édifiés sur un substrat meuble, riche en sédiments, comme le bassin de Guaymas dans le Golfe de Californie (Lonsdale & Becker, 1985). D'autres encore sont plutôt qualifiés d'« ultramafiques » car formés de roches riches en fer mais pauvres en silice telles que la péridotite et la serpentine, la seconde provenant de l'altération de la première par la circulation hydrothermale (Perez, 2012). Le champ hydrothermal Rainbow, également localisé sur la ride médio-atlantique, en est un bon

exemple (German et al., 1996; Charlou et al., 2010). Au niveau des bassins arrière-arc, l'activité hydrothermale est plutôt générée au sein de roches riches en feldspaths et silice (Holden et al., 2012). De cette diversité de substrat découle la formation de fluides hydrothermaux de composition chimique variée, dépendant également de la nature des roches traversées en subsurface.

I.2. Genèse de la circulation hydrothermale

La circulation hydrothermale est le fruit de la percolation de l'eau de mer au sein de la nouvelle croûte océanique fracturée en refroidissement. Durant son séjour au cœur de la roche, l'eau de mer subit de profondes modifications physico-chimiques. Lorsque sa température est suffisamment élevée et sa densité faible, elle remonte vers le plancher jusqu'à son expulsion sous forme de fluide hydrothermal. Le panache hydrothermal, progressivement dilué par l'eau de mer environnante, s'élève dans les profondeurs de l'océan jusqu'à atteindre la même densité que l'eau de mer. Plusieurs types d'émissions sont répertoriés comme les fumeurs focalisés de haute température ou les fumeurs diffus de basse température.

I.2.1. Formation du fluide hydrothermal

I.2.1.1. Zone de recharge

La zone de recharge définit le périmètre où l'eau de mer froide (2 – 4°C) pénètre dans les roches de la croûte. Bien que sa localisation reste difficile à contraindre, l'étendue de cette zone serait probablement vaste et, plus précisément, 10 à 100 fois plus large que la zone d'émission (Lowell & Yao, 2002). Le volume d'eau de mer chargé dépend du réseau de failles et de fissures, autrement dit, de la perméabilité de la croûte (Wilcock & Fisher, 2004; Lowell et al., 2008). Une fois infiltrée dans les interstices et pores de la croûte, l'eau de mer entame sa descente de plusieurs kilomètres au sein des roches de la croûte et se réchauffe en s'approchant progressivement des chambres magmatiques (Lowell et al., 2008). Outre les chambres magmatiques, des réactions exothermiques de serpentinisation peuvent également fournir la chaleur nécessaire au réchauffement de l'eau de mer descendante. Sous l'action de l'eau de mer progressivement chauffée lors de sa descente, la périclase peut être altérée (hydratation), formant des minéraux silicatés riches en magnésium appelés serpentines (Libes, 2009). Ce phénomène est généralement observé sur les champs hydrothermaux dits

« ultramafiques » tels que Rainbow (Charlou et al., 2010) et Lost City (Kelley et al., 2001, 2005) sur la ride médio-atlantique (Figure I-3). De ces changements graduels de température et de pression résultent des interactions eau-roches complexes à l'origine de profondes modifications des propriétés chimiques de l'eau de mer.

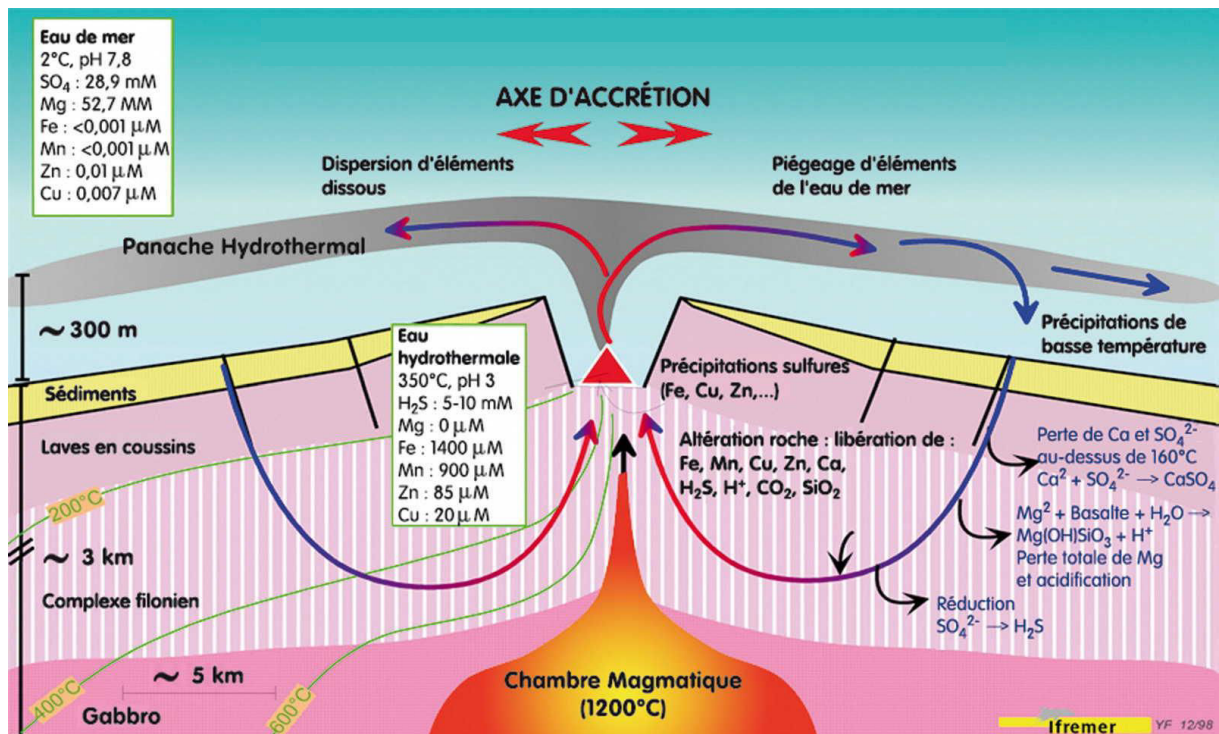


Figure I-4. Schéma général illustrant la mise en place de la circulation hydrothermale ainsi que les interactions eau-roches de subsurface affectant la composition chimique de l'eau de mer. La formation de la cheminée ainsi que la dispersion du panache sont également représentés (Yves Fouquet, ©Ifremer).

Lorsque la température atteint environ 150°C, le dioxygène et le potassium sont extraits de l'eau de mer : le premier réagit avec des roches éruptives de la croûte riches en sulfures de fer tandis que le second est incorporé dans des minéraux argileux. À plus haute température (> 150°C), les ions calcium Ca²⁺ et sulfates SO₄²⁻ précipitent sous forme d'anhydrite (CaSO₄) – la solubilité de cette dernière diminuant avec la température – (Bischoff & Seyfried, 1978) et les ions potassium K⁺, rubidium Rb⁺ et lithium Li⁺ contenus dans les roches de la croûte sont solubilisés. Le magnésium Mg²⁺ est en grande partie piégé lors de la formation de roches silicatées telles que la smectite (< 200°C) et la chlorite (> 200°C) (Libes, 2009). En plus de la chlorite, la réaction du magnésium avec le basalte libère une quantité importante d'acide. L'acidité de ce fluide primaire entraîne la formation de dioxyde de carbone à partir des ions hydrogencarbonates HCO₃⁻ naturellement

présents dans l'eau de mer (Libes, 2009). Des métaux tels que le fer, le manganèse, le zinc et le cuivre sont ensuite lessivés des roches de la croûte, le fluide s'enrichissant également en gaz tels que l'hydrogène sulfuré H_2S , le dihydrogène H_2 et le méthane CH_4 , en partie issus de processus de dégazage du magma, et, dans le cas de H_2S , de la réduction du SO_4^{2-} restant en solution (Figure I-4).

I.2.1.2. Zone de réaction: siège de la séparation de phase

Le fluide acide et anoxique atteint sa température maximale (340 à 465°C) (Libes, 2009) dans la zone de réaction, où les conditions de température et de pression sont fréquemment favorables à l'occurrence d'une séparation de phase. La profondeur où se produit la séparation de phase définit la base de la zone de réaction haute température (Leleu, 2017), emplacement où le fluide acquiert sa signature chimique (Alt, 1995).

Si les conditions de température et de pression sont inférieures (subcritiques) ou supérieures (supercritiques) au point critique de l'eau de mer (407°C, 298 bars ; Bischoff & Rosenbauer, 1988), la séparation de phase se produit. Dans le cas de conditions subcritiques, la solution arrive à ébullition, formant des bulles de gaz (phase vapeur) appauvries en sels s'agitant au sein d'une phase saumure plus dense. Aux conditions supercritiques, la phase vapeur domine et des gouttelettes de saumures condensent en son sein (Coumou et al., 2009).

La ségrégation entre les deux phases formées dépend de la perméabilité de la croûte (Fontaine et al., 2007). Alors que la phase vapeur semble préférentiellement circuler dans les fissures / crevasses plus larges, la phase saumure comble plutôt les fissures étroites de la croûte (Fontaine & Wilcock, 2006). Du fait de sa densité et de sa viscosité élevées, la phase saumure remonte moins rapidement vers le plancher et reste potentiellement stockée dans ces conduits plus étroits, ou accolée aux parois de canaux plus larges (Figure I-5).

Fontaine et al. (2007) suggèrent que des gradients de perméabilité au sein de la croûte constituent également un frein à la remontée des phases saumures. Ces gradients de perméabilité seraient relativement importants au niveau de la couche 2A, où la circulation de fluides refroidissants engendre une précipitation importante de minéraux. Les saumures resteraient alors confinées à la base de la couche 2A. Lorsqu'il y a saturation de saumures dans cette zone, combinée à une pression verticale supérieure à la densité globale de la

que certains métaux tels que le fer ou le cuivre ont une forte affinité pour la phase vapeur, impliquant potentiellement leur partitionnement au sein des deux phases (Pester et al., 2015).

I.2.1.3. Ascension du fluide hydrothermal

La séparation de phase affecte grandement la densité de la solution présente dans la zone de réaction (Bischoff, 1991), contrôlant ainsi l'amorce de la remontée du fluide hydrothermal vers le plancher océanique. Lorsque sa densité est suffisamment faible, le fluide chaud, anoxique et riche en métaux remonte au sein de la croûte avant d'être expulsé à la surface (Alt, 1995). Une remontée rapide du fluide limite la variation de sa composition chimique tandis qu'un temps de résidence plus important dans la croûte induit des échanges eau / roches plus marqués, modifiant la chimie du fluide acquise durant la séparation de phase (Leleu et al., submitted). Le fluide atteint son équilibre chimique lorsque les interactions eau / roches cessent, marquant la limite, ou le toit, de la zone de réaction (Leleu, 2017).

I.2.2. Diversité des fluides émis

Des fluides hydrothermaux de caractéristiques physico-chimiques diverses sont expulsés de la croûte, dépendant de la morphologie des dorsales, de la nature des roches traversées au cours de leur formation et du processus de séparation de phase.

I.2.2.1. Des caractéristiques physico-chimiques variées

Cette diversité se traduit d'abord visuellement, lors de la décharge du fluide, avec la formation de panaches de « fumée » noire ou blanche, selon la nature des particules précipitant au contact de l'eau de mer (Figure I-6). L'expulsion des fluides d'aspect limpide est également courante (Figure I-7).

Les fumées noires sont le fruit de la précipitation de sulfures polymétalliques tels que la pyrrhotite (Fe_{1-x}S), chalcopyrite (CuFeS_2), pyrite (FeS_2), sphalérite (Zn_{1-x}S) et/ou wurzite (ZnS_{1-x}), mais également d'anhydrite (Feely et al., 1987; Mottl & McConachy, 1990; Klevenz et al., 2011). Les fumées blanches, d'aspect laiteux, reflètent plutôt la précipitation majoritaire de baryte (BaSO_4), anhydrite (CaSO_4) et silice amorphe (SiO_2) (Lilley et al., 1995). En revanche, les fluides translucides témoignent d'un déficit en particules soufrées réduites,

expliquant l'absence de « fumée ». Ils sont souvent la conséquence d'un refroidissement conductif du fluide en subsurface, à l'origine de la précipitation d'une majorité de sulfures polymétalliques avant émission. Le mélange du fluide pur ascendant avec de l'eau de mer avant émission ou l'établissement d'une circulation secondaire d'eau de mer dans la partie superficielle de la croûte peut également expliquer ce phénomène (Barreyre et al., 2014a).

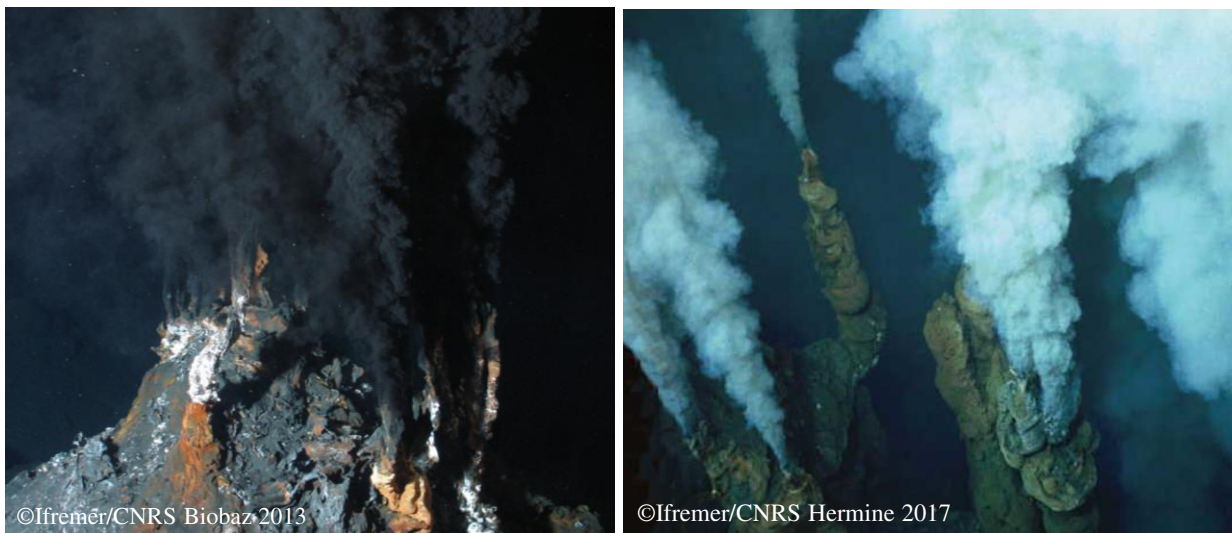


Figure I-6. Fumeurs focalisés se distinguant par la couleur de leur panache. A gauche: fumeur noir du champ hydrothermal Rainbow (MAR, campagne Biobaz 2013). A droite: fumeur blanc (MAR, campagne Hermine 2017).

La diversité des fluides se décèle ensuite via la mesure de paramètres physiques tels que la température d'émission et la vitesse d'écoulement vertical du fluide. Les fumeurs noirs focalisés sont en effet caractérisés par des températures de sortie généralement supérieures à 300°C (290 à 400°C ; Lilley et al., 1995), associées à des écoulements verticaux vigoureux d'une vitesse comprise entre 20 et 120 cm.s⁻¹ (Mittelstaedt et al., 2012). Les fumeurs blancs présentent des plages de température moins élevées (150 à 290°C) et des vitesses d'écoulement plus lentes (Lilley et al., 1995), bien que le débit semble tout de même important (Figure I-6). Les fumeurs translucides sont généralement associés à des températures ne dépassant pas les 100°C (Corliss et al., 1979; Bemis et al., 2012) et à des flux d'écoulement plus doux, souvent diffus, d'une vitesse comprise entre 1 et 10 cm.s⁻¹ (Mittelstaedt et al., 2012). Néanmoins, des fumeurs translucides de type focalisés d'une température supérieure à 100°C ont déjà été reportés (Von Damm & Lilley, 2004 ; cette étude).

Dans le cas de fumeurs noirs focalisés, la température de sortie des fluides semble affectée par la variation de pression résultant des cycles de marées (Barreyre et al., 2014a). Selon la porosité et l'élasticité de la croûte, la pression de marée entraîne l'expulsion cyclique de fluides plus chauds, la croûte se comportant, de façon imagée, comme une éponge soumise à de fortes contraintes de pression. Cet effet de marée sur la température des fumeurs noirs a été reporté sur les trois classes de dorsales (rapide : EPR ; intermédiaire : Juan de Fuca Ridge (JdFR) et lente : MAR ; Barreyre et al., 2014a; Barreyre & Sohn, 2016). La réponse de fumeurs de température plus modérée et diffus à la pression de marée est cependant moins claire, les variations de températures pouvant résulter à la fois de l'effet de marée et des courants de fonds (Barreyre et al., 2014a). Si les paramètres physiques sont influencés par les cycles de marée et/ou les courants de fonds, il est aisé d'imaginer que des fluctuations de paramètres chimiques, tels que la concentration en gaz ou en métaux pourraient également se produire. Seule l'acquisition de séries temporelles, à l'aide de mesures *in situ* au sein des cheminées hydrothermales, permettrait toutefois la détection potentielle de telles modulations.

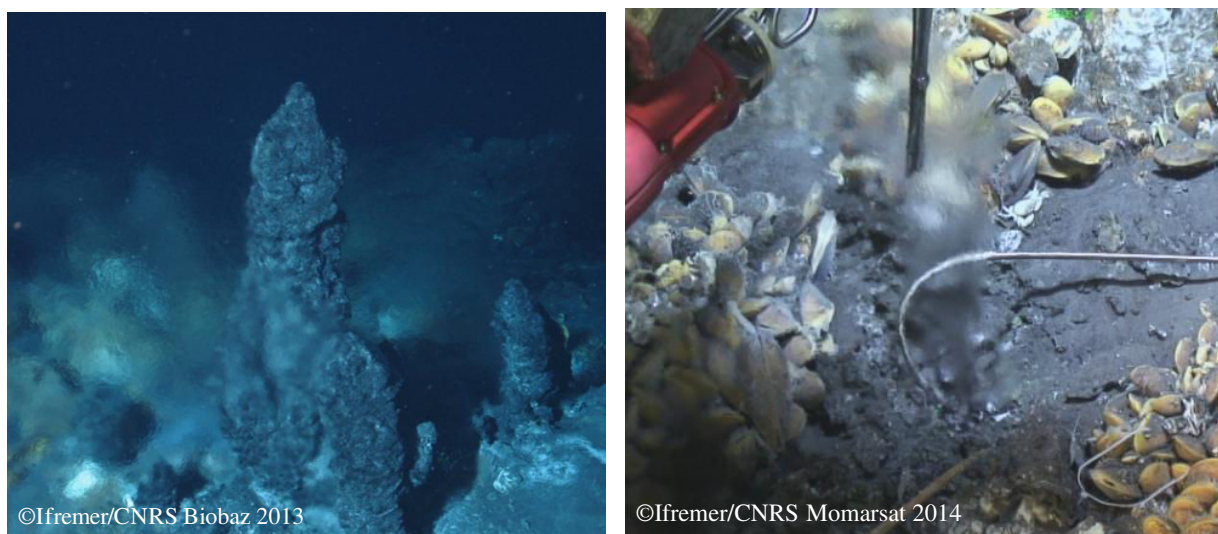


Figure I-7. Deux fumeurs translucides présentant une morphologie différente. A gauche: fumeur formant une cheminée sur le champ hydrothermal Menez Gwen (MAR, campagne Biobaz 2013). A droite: le fluide émane directement d'une fissure dans le plancher sur le champ hydrothermal Lucky Strike (MAR, Momarsat 2014).

1.2.2.1.i. Cas d'une dorsale lente : exemple de la ride médio-atlantique

Selon la source de chaleur, la nature du substrat rocheux et les propriétés physico-chimiques du fluide, trois catégories de champs hydrothermaux sont ainsi distinguées (Kelley & Shank, 2010). La première comprend les champs dominés par des roches basaltiques (mafiques), dont

l'activité est nourrie par une chambre magmatique en refroidissement. Les fluides purs produits affichent généralement des températures supérieures à 300°C et un pH acide (3-4). La chlorinité est faible alors qu'un enrichissement en dioxyde de carbone (CO₂) et en H₂S est constaté, caractéristiques indicatrices de processus de séparation de phase en subsurface. Lucky Strike (37°N, MAR) et TAG (26°N, MAR) en sont un bon exemple. La seconde rassemble des systèmes de type ultramafiques, comme Rainbow (36°N, MAR) et Logatchev (15°N, MAR), dont l'activité hydrothermale est principalement contrôlée par des réactions de serpentinisation à haute température (350-500°C, Charlou et al., 2010). Les fluides acides (pH ~ 3) ont une température comprise entre 300 et 360°C (Douville et al., 2002; Schmidt et al., 2007) et sont très enrichis en gaz tels que le méthane CH₄, le dihydrogène H₂ et le CO₂ (Charlou et al., 2002; Schmidt et al., 2007). La dernière rassemble enfin des systèmes hydrothermaux formés sur un substrat rocheux dominé par la péridotite. La circulation des fluides basiques et de basse température formés ne dépend pas de processus magmatiques mais de réactions de serpentinisation et du refroidissement des roches de la lithosphère océanique. Les fluides sont également riches en CH₄ et H₂ mais appauvris en CO₂ (Charlou et al., 2010). Formé sur une partie plus ancienne de la croûte, en dehors de la vallée axiale, le champ hydrothermal de Lost City (30°N, MAR) illustre bien cette catégorie (Figure I-8). Les fluides échantillonnés sur ce site sont basiques (pH : 9-11), de basse température (40-90°C), riches en carbonates CO₃²⁻ et appauvris en CO₂ (Kelley et al., 2001, 2005). Quelle que soit la classe, la circulation hydrothermale établie au niveau de dorsales lentes peut durer plusieurs siècles (Libes, 2009), les évènements volcaniques étant rares et la perméabilité de la croûte importante en raison d'une activité tectonique intense (Barreyre et al., 2014b; Barreyre & Sohn, 2016).

I.2.2.1.ii. Cas d'une dorsale rapide: exemple de la ride est-pacifique

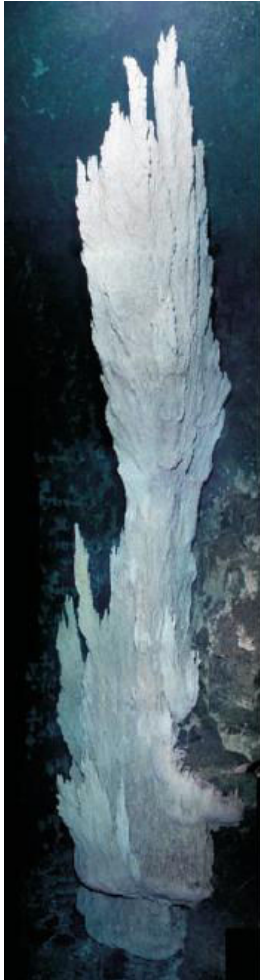


Figure I-8. Fumeur translucide actif du champ hydrothermal de Lost City formant une cheminée blanche carbonatée (10 m de hauteur, Kelley et al., 2005).

Contrairement aux dorsales lentes, la circulation hydrothermale ne perdure que plusieurs dizaines d'années (Libes, 2009). Le volcanisme intense comble fréquemment les failles et fissures de la croûte, la rendant moins perméable (Barreyre & Sohn, 2016). Ces phénomènes répétés conduisent à des modifications de circulation en subsurface voire à l'extinction de certains sites actifs antérieurs à l'évènement volcanique, expliquant le caractère éphémère de l'activité hydrothermale. Il apparaît plus complexe d'établir des classes de champs hydrothermaux pour ce type de dorsales. Les édifices hydrothermaux se forment généralement sur des substrats basaltiques (Haymon et al., 1991), les fumeurs noirs échantillonnés affichant des températures supérieures à 300°C, un pH acide (~ 3) et des concentrations élevées en H₂S, CO₂ et H₂ (Von Damm et al., 1985, 1997). Les champs hydrothermaux de la ride est-pacifique semblent également être le siège de processus de séparation de phase (Von Damm et al., 1995, 1997). En revanche, l'importance des réactions de serpentinisation génératrices de fluides enrichis en CH₄, CO₂ et H₂ est plus obscure, en raison d'un échantillonnage limité de roches typiques de ce processus. Si ces réactions exothermiques contribuent de manière significative à la formation des fluides de la ride est-pacifique, elles devraient se

produire sur une partie plus ancienne et plus perméable de la croûte, autorisant l'infiltration d'eau de mer en son sein et donc potentiellement l'occurrence de réactions de serpentinisation (Kelley et al., 2002).

I.2.2.2. Formation de cheminées uniques

Le dépôt de sulfures polymétalliques, d'anhydrite, de carbonates, etc., engendre la formation de cheminées riches en minéraux, dont l'architecture et la vitesse de croissance dépendent des paramètres physico-chimiques du fluide mais également de la morphologie de la dorsale. Des cheminées de couleurs rouge/ocre sont ainsi observées sur le champ hydrothermal de

Rainbow (Figure I-3 et Figure I-6), témoignant de concentrations extrêmement importantes en fer dans le fluide pur (24 mM ; Douville et al., 2002), tandis que d'autres sont majoritairement constituées de talc, comme sur le champ hydrothermal Von Damm (Hodgkinson et al., 2015). À Lost City, la précipitation de carbonates de calcium (aragonite) et d'hydroxydes de magnésium (brucite) engendre la formation de majestueuses cheminées blanches (Figure I-8).

Plus généralement, dans le cas de fumeurs noirs, les cheminées sont formées rapidement et peuvent atteindre plusieurs dizaines de mètres. D'après Haymon (1983), la croissance de tels édifices a lieu en deux étapes. Dès l'expulsion du fluide dans l'eau de mer, de l'anhydrite précipite, formant les premières parois de la cheminée naissante. S'en suit la précipitation interne de chalcoppyrite au sein des parois de la cheminée, la rendant moins perméable à l'eau de mer. La cheminée croît donc dans trois directions : vers le haut, l'extérieur (anhydrite) et l'intérieur (sulfures polymétalliques). Des cheminées peuvent également se former au niveau de fumeurs diffus (Figure I-7 et Figure I-8), bien qu'elles soient généralement moins imposantes et plus poreuses que celles formées au niveau des fumeurs noirs. Sur le champ hydrothermal de Lucky Strike, Barreyre et al. (2012) ont par ailleurs identifié plusieurs types de fumeurs diffus émanant soit de petites cheminées, soit de fissures (Figure I-7), soit directement du plancher (patches).

Outre les paramètres physico-chimiques du fluide, la morphologie des dorsales joue aussi un rôle dans la structure des édifices formés. Sur les dorsales rapides telle que la ride est-pacifique, les cheminées sont peu élevées, la circulation hydrothermale étant éphémère en raison de l'activité volcanique intense (Tivey, 2007). En revanche, sur les dorsales plus lentes, les édifices peuvent se développer sur une plus longue durée et forment d'imposantes structures occupant de larges surfaces (German et al., 2016).

I.3. Le gradient de mélange fluide – eau de mer

I.3.1. Un mélange en plusieurs étapes

Au sein du mélange entre le fluide hydrothermal et l'eau de mer, une multitude de réactions chimiques se produit (précipitation, oxydo-réduction, etc.), entraînant la modification de la spéciation originelle des éléments contenus dans le fluide pur. Selon le degré de dilution du fluide, des éléments chimiques initialement dissous peuvent ainsi se retrouver en phase

colloïdale ou particulaire, et vice versa. Différentes échelles de mélanges caractérisent l'évolution du panache suivant son expulsion du plancher. Elles décrivent la maturation progressive du mélange notamment via l'évolution de sa température, de sa composition chimique (réactions de cinétiques différentes) et de sa densité en comparaison à celle de l'eau de mer (Figure I-9). Trois échelles de mélange sont ainsi distinguées (Lilley et al., 1995):

- le mélange précoce (early buoyant plume; EBP) ou « proximal »
- le mélange intermédiaire (buoyant plume; BP)
- le mélange tardif (neutrally buoyant plume; NBP) ou « distal »

Le mélange précoce correspond à un espace de quelques millimètres à quelques centimètres, juste au-dessus de la zone d'émission, où les premières particules précipitent (Figure I-9); autrement dit, dans le cas de fumeurs noirs ou blancs, là où la « fumée » apparaît (Lilley et al., 1995). Selon la vitesse d'écoulement vertical, cette étape devrait avoir lieu immédiatement après la première interaction entre le fluide et l'eau de mer ($t <$ à l'échelle de la seconde), que cela soit en subsurface ou à l'extérieur du plancher.

Le mélange intermédiaire représente l'ascension du panache et peut s'étendre de plusieurs centimètres à plusieurs centaines de mètres au-dessus de la zone d'émission (Mottl & McConachy, 1990; Lilley et al., 1995). Cette phase est également le siège de réactions chimiques de cinétiques plus lentes, allant de quelques secondes à quelques minutes (Lilley et al., 1995).

La dernière phase intervient lorsque le mélange atteint un équilibre de densité avec l'eau de mer environnante (Figure I-9). Cette étape est marquée par la dispersion latérale du panache sur plusieurs milliers de kilomètres, au gré des courants de fond (Lupton & Craig, 1981; Baker & Massoth, 1987; Resing et al., 2015).

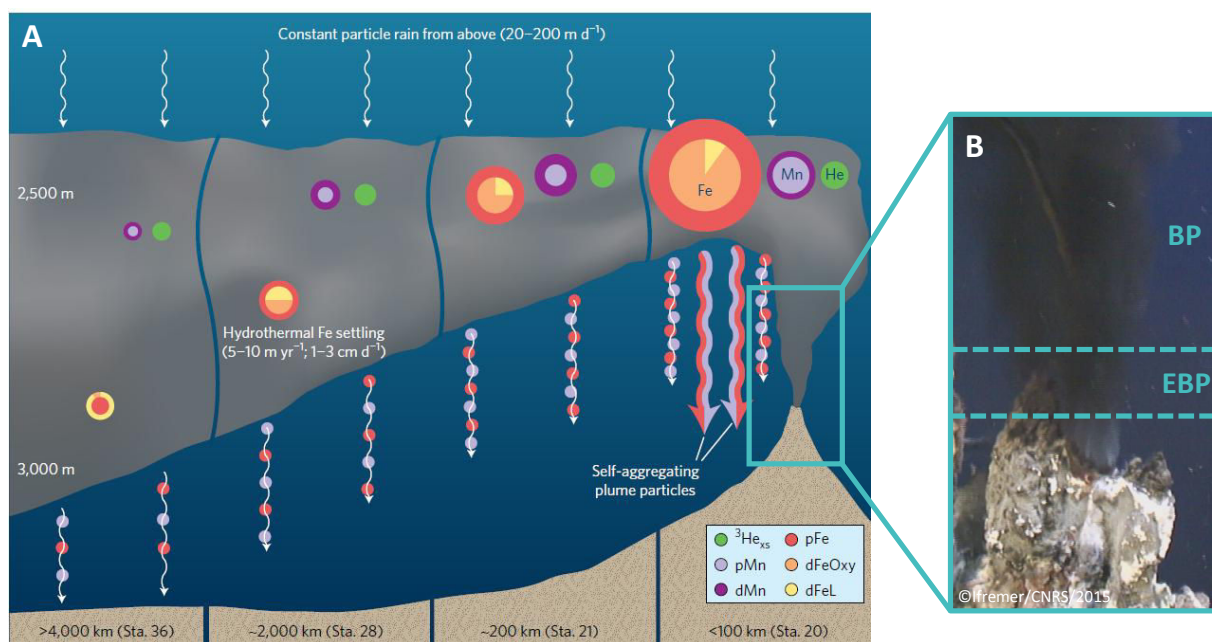


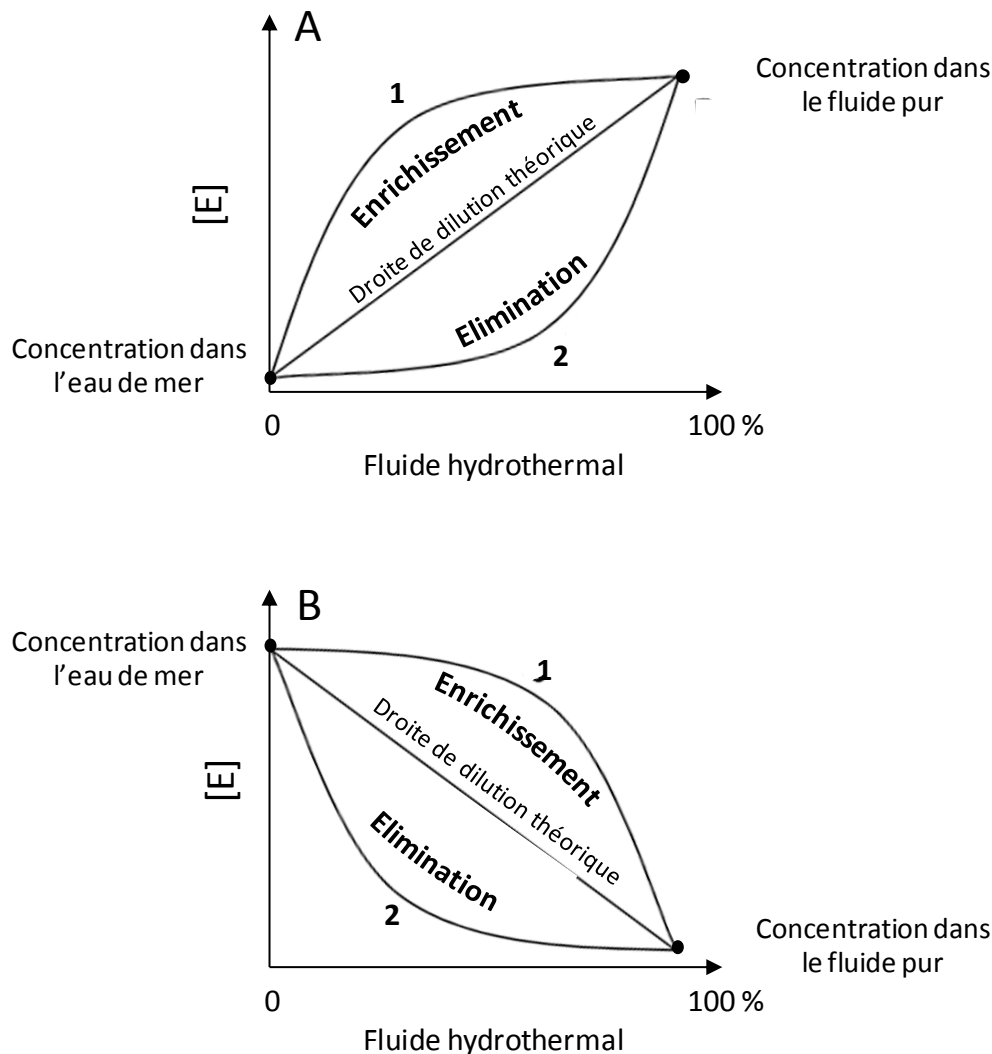
Figure I-9. A) Illustration de la dispersion latérale (NBP) du panache hydrothermal sur une échelle de 100 à 4000 km de la zone d'émission. Les cercles concentriques représentent les concentrations des différentes formes dissoutes (d; < 0,45 μm) et particulaires (p; > 0,45 μm) du Fe et du Mn au cours du mélange tardif. La spéciation chimique du Fe est également présentée (camemberts): dFeOxy représente les oxyhydroxydes de Fe (voir I.3.4.1.ii) et dFeL la part de Fe complexée à des ligands organiques L (voir I.3.4.2.ii). Les flèches représentent l'agrégation de pFe et pMn à d'autres particules issues de la colonne d'eau. Tirée de Fitzsimmons et al. (2017). B) Représentation schématique des échelles de mélanges précoce (EBP) et intermédiaire (BP) sur un fumeur noir de Capelinhos (MAR, Momarsat 2015). Notez la transparence du fluide avant la première étape du mélange (EBP), la précipitation des particules contenues dans le fluide ne semblant pas avoir encore débuté.

I.3.2. Diagramme de mélange

Les processus modifiant la spéciation des éléments chimiques le long du gradient de dilution peuvent être décrits via l'utilisation d'un diagramme de mélange (Boyle et al., 1974). Ce modèle simple permet d'identifier le comportement, conservatif ou non, des éléments au cours de la dilution du fluide dans l'eau de mer et ainsi étudier les modifications chimiques qu'ils subissent au cours du mélange.

Lorsque l'élément considéré est uniquement influencé par le mélange physique du fluide dans l'eau de mer, son comportement est dit « conservatif » (droite de dilution théorique ; Figure I-10). Sa concentration ne varie qu'avec le degré de mélange, sans qu'aucun processus biogéochimique n'intervienne. Dans le cas d'un élément « non conservatif », sa concentration dans le mélange peut être soit enrichie (courbe 1 ; Figure I-10), soit appauvrie (courbe 2 ;

Figure I-10) au cours du mélange. Pour un métal dissous, sa précipitation entraînant son élimination de la phase dissoute peut, par exemple, expliquer l'obtention de la courbe 2.



I.3.3. Traceurs de mélange

Pour refléter au mieux la distribution des éléments tels que les métaux traces le long du gradient de mélange, le traceur de la dilution du fluide ne doit pas être affecté par des transformations biogéochimiques (précipitation, oxydation, etc.). Les éléments conservatifs constituent ainsi de bons traceurs chimiques du mélange entre les pôles chaud et marin, respectivement.

Les traceurs chimiques communément utilisés sont le magnésium dissous (dMg), élément majeur dans l'eau de mer mais de concentration négligeable dans le fluide pur (Von Damm et al., 1985; Charlou et al., 2002; Douville et al., 2002; Aumond, 2013) et le manganèse dissous (dMn) d'origine hydrothermale (Field & Sherrell, 2000; Hawkes et al., 2013a), dont la cinétique d'oxydation est bien plus lente que la vitesse d'écoulement du fluide (Cowen et al., 1990). Ces deux traceurs sont généralement utilisés dans le mélange précoce et intermédiaire car peu soumis à des processus d'oxydation dans ces zones (ex: James & Elderfield, 1996; Findlay et al., 2015). Le manganèse peut, par exemple, être utilisé de manière rigoureuse jusqu'à des concentrations supérieures à ~ 10 nM (Radford-Knoery et al., 1998). Bien que plus difficile à mesurer, l'hélium 3 (^3He) constitue également un traceur de choix, notamment dans le suivi des éléments traces contenus dans le panache hydrothermal très dilué (Lupton & Craig, 1981; Fitzsimmons et al., 2014; Resing et al., 2015; Fitzsimmons et al., 2017).

D'autres traceurs « semi-conservatifs » tels que la température et le pH peuvent aussi être utilisés (Sarradin et al., 2008). Les traceurs chimiques sont toutefois préférés à la température car ils sont propres à chaque échantillon prélevé et ne dépendent pas de données acquises via des capteurs indépendants (Aumond, 2013). La température est plutôt utilisée comme proxy du panache hydrothermal lors du prélèvement des échantillons (cette étude).

I.3.4. Distribution des métaux dans le mélange

Lorsque le fluide chaud ($> 300^\circ\text{C}$), généralement acide ($3 \leq \text{pH} \leq 5$), se mélange à l'eau de mer froide ($\sim 2^\circ\text{C}$) et oxygénée, des processus de précipitation, de redissolution, d'oxydation et de complexation inorganique / organique modifient la spéciation chimique de métaux tels que le fer, souvent présent à des concentrations jusqu'à 10^6 fois supérieures à celles dans l'eau de mer environnante (Von Damm et al., 1985; Charlou et al., 2000; Douville et al., 2002; Koschinsky et al., 2008). Ces différents processus chimiques se succédant au cours du mélange sont évoqués dans les paragraphes suivants.

I.3.4.1. Processus redox et précipitation des métaux

Le changement abrupt de température lors de la rencontre fluide – eau de mer influe sur la stabilité des métaux en phase dissoute. En outre, le mélange naissant impose une interaction entre les métaux réduits d'origine hydrothermale et les espèces oxydées contenues dans l'eau

de mer environnante, caractérisée par une augmentation progressive du pH et des concentrations en oxygène dissous. Les concentrations injectées en métaux sont telles que leur solubilité maximale est atteinte rapidement : l'eau de mer est alors saturée et les métaux en interaction avec les espèces oxydées précipitent. Immédiatement après émission, le Fe(II) dissous ainsi que d'autres éléments chalcophiles tels que le cuivre et le zinc sont piégés au sein de particules soufrées, formant des sulfures polymétalliques (Feely et al., 1987; Trocine & Trefry, 1988; Mottl & McConachy, 1990; Klevenz et al., 2011; Breier et al., 2012). Le Fe(II) restant en solution est ensuite progressivement oxydé en Fe(III), entraînant la formation d'oxyhydroxydes de fer tels que la ferrihydrite (Rudnicki & Elderfield, 1993; Field & Sherrell, 2000). Dans le cas de fumeurs intermédiaires et diffus, caractérisés par un mélange de subsurface plus important, la formation d'oxyhydroxydes de fer serait majoritaire, la plupart des sulfures ayant précipité en subsurface.

I.3.4.1.i. Sulfures polymétalliques

Les sulfures polymétalliques sont constitués de particules soufrées enrichies en métaux telles que la pyrite FeS₂, la chalcopyrite CuFeS₂, la sphalérite ZnFeS, etc. Ils sont formés dans les premières secondes du mélange (Rudnicki & Elderfield, 1993), leur abondance dépendant principalement des concentrations en métaux et en H₂S dans le fluide pur. Par exemple, lorsque les concentrations en H₂S sont supérieures à celles des métaux, les sulfures polymétalliques constituent les particules dominantes du panache intermédiaire (BP ; Feely et al., 1994).

Feely et al. (1987, 1990a) montrent que la taille des particules formées au cours du mélange (EBP et BP) varie de 0.1 à plus de 200 µm (pyrite: 0.1-10 µm; sphalérite: 0.3 - 300 µm), bien qu'une mesure optique plus récente de la granulométrie des particules contenues dans le panache intermédiaire (BP) n'ait pas révélé de particules de tailles supérieures à 100 µm (Estapa et al., 2015). Les sulfures de Zn et de Cu semblent ainsi former des particules plus volumineuses que celles associées aux sulfures de Fe, les premiers se déposant potentiellement plus rapidement sur le plancher que les derniers qui resteraient plutôt dans le panache (Feely et al., 1994).

De récentes études ont également reporté la présence répandue de sulfure polymétalliques (pyrite, sphalérite et chalcopyrite) de taille inférieure à 100 nm dans les panaches

hydrothermaux de fumeurs noirs localisés sur le bassin de Lau (Hsu-Kim et al., 2008; Yücel et al., 2011) et sur la ride médio-atlantique (Gartman et al., 2014). Ces nanoparticules sont en fait constituées d'agrégats de petites particules individuelles, sphériques, dont la taille est comprise entre 4 et 30 nm (Yücel et al., 2011; Gartman et al., 2014). Les nanoparticules enrichies en Fe(II) compteraient pour 5 à 25% du Fe dissous inorganique d'origine hydrothermale (Gartman et al., 2014). Du fait de leur petite taille, les nanoparticules peuvent être maintenues dans le panache sur de longues distances (voir I.3.4.3).

I.3.4.1.ii. Les oxyhydroxydes de Fe

Les oxyhydroxydes de Fe sont des particules plus fines appartenant généralement à la classe des colloïdes (0,02 à 0,4 μm ; Fitzsimmons et al., 2014). Leur formation dépend de la cinétique d'oxydation du Fe(II), elle-même découlant de la concentration en oxygène dissous et du pH dans l'eau de mer environnante (Field & Sherrell, 2000). Selon les bassins océaniques, la cinétique d'oxydation est donc plus ou moins lente, le Fe(II) présentant un temps de demi-vie variant de 17 minutes dans l'Atlantique (Field & Sherrell, 2000), où les concentrations en oxygène sont les plus élevées, à plusieurs heures dans les Océans Indien (~ 2h ; Statham et al., 2005 ; Wang et al., 2012) et Pacifique (~ 6h; Field & Sherrell, 2000), où les eaux océaniques affichent des niveaux d'oxygène et un pH plus faibles. Field et Sherrell (2000) suggèrent ainsi que dans l'Atlantique le Fe(II) est majoritairement oxydé avant la dispersion latérale du panache (NBP). Par ailleurs, les oxyhydroxydes de Fe sont généralement dominants dans le panache dilué (NBP) (Feely et al., 1990a; Mottl & McConachy, 1990).

La formation d'oxyhydroxydes de Fe est une étape clé dans le mélange car elle amorce de nombreux processus de co-précipitation ou d'adsorption mêlant d'autres éléments contenus soit dans le fluide, soit dans l'eau de mer, à ces phases spécifiques (Figure I-11). Ces particules sont en effet connues pour piéger les terres rares (German et al., 1990) mais également certains éléments traces tels que le vanadium, l'arsenic, le chrome et le phosphore, présents dans l'eau de mer sous forme d'oxo-anions (VO_4^{2-} , HAsO_4^{2-} , CrO_4^{2-} et PO_4^{3-} ; Feely et al., 1990a; b; German et al., 1991; Feely et al., 1994, 1998; Breier et al., 2012). Contrairement aux terres rares qui sont continuellement piégés au cours de la dispersion des particules, les oxo-anions sont incorporés uniquement pendant la phase de précipitation des oxyhydroxydes de Fe (German et al., 1991), une compétition pour les sites disponibles sur les nouvelles

particules formées pouvant toutefois s'établir entre les différents oxo-anions (Feely et al., 1998). Les oxyhydroxydes de Fe contrôlent donc en partie la composition chimique du panache au fil de sa dispersion dans la colonne d'eau.

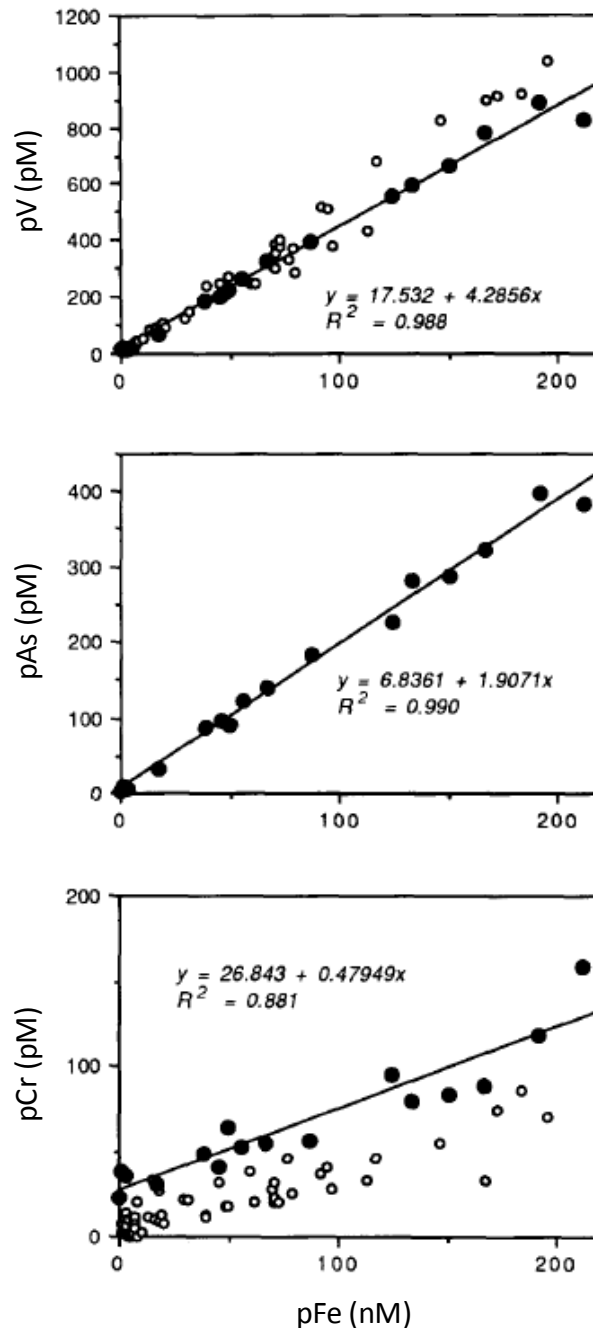


Figure I-11. Concentrations en V, As et Cr particulières (pV, pAs et pCr, pM) en fonction du Fe particulaire (pFe, nM). L'utilisation du pFe comme traceur permet l'identification des éléments impliqués dans des processus de co-précipitation ou d'adsorption à la surface des oxydes de Fe. Les corrélations significatives témoignent en effet du processus d'incorporation du V, As et Cr dans les oxyhydroxydes de Fe (German et al., 1991).

I.3.4.1.iii. Répartition des métaux entre les phases dissoute et particulaire

Conventionnellement, la phase dissoute comprend généralement les éléments de classe de taille inférieure à 0,4-0,45 μm , c'est à dire les éléments réellement dissous (en pratique < 0,02 μm) et les colloïdes en suspension (0,02 à 0,45 μm), tandis que la phase particulaire est constituée de composés de taille supérieure à 0,45 μm . Le piégeage des métaux au sein des oxyhydroxydes de Fe et des sulfures polymétalliques contrôle généralement leur répartition entre les phases dissoute, colloïdale et particulaire.

Dans le mélange, le Fe est majoritairement sous forme colloïdale (James & Elderfield, 1996; Sands et al., 2012; Aumond, 2013; Findlay et al., 2015), une partie ayant tout de même précipité sous forme de sulfures polymétalliques particulières. James et Elderfield (1996) montrent en effet que 50% de Fe de taille inférieure à 0,4 μm persiste toujours dans le panache plus dilué (NBP). Plus récemment, Findlay et al. (2015) ont rapporté que jusqu'à 100% de Fe présente une classe de taille inférieure à 0,2 μm dans le panache intermédiaire (BP, 1,5 m de l'orifice). Une analyse plus fine des fractions dissoutes confirme la dominance (76%) du Fe colloïdal (< 0,2 μm) à proximité de la zone d'émission mais indique qu'à un taux de dilution plus élevé la part de Fe soluble (< 0,02 μm) augmente, le Fe soluble et colloïdal comptant tous deux pour 50% du Fe dissous total mesuré (Fitzsimmons et al., 2014). Bien qu'initialement les oxyhydroxydes de Fe sont en suspension dans le panache, des processus d'agrégation peuvent conduire à la formation de plus grosses particules (> 0,45 μm), modifiant ainsi la partition originelle entre les phases dissoute et particulaire (Honeyman & Santschi, 1989).

Dans le cas du Mn, la répartition entre les deux phases n'évolue guère au cours du mélange, le Mn restant majoritairement présent dans la phase réellement dissoute (Figure I-9, Fitzsimmons et al., 2017). Cette caractéristique justifie son utilisation en tant que traceur de mélange.

À l'inverse, les éléments chalcophiles tels que le Cu, Co, Zn, Pb et Cd sont majoritairement sous forme particulaire (50-99%) car très sensibles aux variations de température imposées lors du mélange et rapidement piégés lors de la formation des sulfures polymétalliques (James & Elderfield, 1996; Sands et al., 2012; Findlay et al., 2015). Par exemple, plus de la moitié du Cu dissous (60%) est perdue lorsque la température devient inférieure à 350°C (Seyfried &

Ding, 1993). Les premiers éléments à précipiter sont le Cu et le Co sous forme de chalcopyrite, suivis par le Zn, Pb et Cd qui forment des phases soufrées distinctes. Par ailleurs, les sulfures de Fe sont parmi les derniers à précipiter (Findlay et al., 2015).

Dans le mélange ou les sédiments adjacents à la zone d'émission, les métaux piégés au sein de sulfures polymétalliques ou d'oxyhydroxydes de Fe peuvent toutefois être remis en solution lorsque soumis à des processus lents de redissolution oxydative, induits par les concentrations plus élevées en oxygène (Trocine & Trefry, 1988; Metz & Trefry, 2000; Dunk & Mills, 2006).

I.3.4.2. Processus de complexation des métaux

Outre les phénomènes d'oxydation et de précipitation, le processus de complexation des métaux dissous tels que le Mn, Fe, Co, Cu et Zn joue aussi un rôle important dans leur cycle biogéochimique (Bruland et al., 1991). La complexation organique ou inorganique contrôle la biodisponibilité des métaux, ceux-ci s'avérant à la fois essentiels à la fixation du carbone par les micro-organismes (Bruland et al., 1991; Martin et al., 1994) et toxiques lorsque présents en trop grandes concentrations (Mann et al., 2002; Tait et al., 2016). Elle est maintenant reconnue comme facteur de contrôle dans la stabilisation de métaux spécifiques en phase dissoute (Al-Farawati & van den Berg, 1999; Bennett et al., 2008).

I.3.4.2.i. Complexation inorganique

Dans le fluide hydrothermal, les ions chlorures Cl^- et les formes réduites du soufre H_2S , HS^- et S^{2-} constituent les ligands majoritaires des métaux (Mountain & Seward, 2003; Edgcomb et al., 2004), excédant les ions carbonates CO_3^{2-} et hydroxydes OH^- naturellement présents dans la colonne d'eau (van den Berg, 1984). Alors que les complexes métalliques chlorés sont dominants dans le fluide chaud ($\sim 300^\circ\text{C}$) et acide ($\text{pH} < 3$) (Zhang & Millero, 1994), les complexes métalliques soufrés deviennent prépondérants à une température inférieure à 150°C et un pH plus élevé (Mountain & Seward, 2003). Au cours du mélange avec l'eau de mer, la température du fluide hydrothermal décroît rapidement sous les 150°C , entraînant une diminution de la stabilité des complexes chlorés. Ce refroidissement induit une compétition entre chlorures et sulfures pour les métaux (Fe, Cu, etc.) jusqu'à ce que les complexes métalliques soufrés deviennent majoritaires dans le mélange (Zhang & Millero, 1994). Par ailleurs, la formation de complexes métalliques soufrés permet à la fois la stabilisation des

métaux en phase dissoute (Zhang & Millero, 1994) et la stabilisation des sulfures en phase dissoute (Luther & Tsamakis, 1989).

Parmi les éléments chalcophiles (Fe, Cu, Zn, Cd, Pb et Co), le Cu forme les complexes métalliques soufrés les plus stables, contrôlant ainsi la spéciation des sulfures (Zhang & Millero, 1994; Al-Farawati & van den Berg, 1999). En l'absence de ligands organiques, Al-Farawati et van den Berg ont également montré qu'à partir de 0,5 nM de sulfures en solution, l'hydrogénosulfure de Cu (CuHS^+) est l'espèce dominante du Cu dans la phase dissoute alors qu'au-delà de 1000 nM de sulfures, les complexes di-hydrogénosulfures $\text{Cu}(\text{HS})_2$ prévalent en solution (Figure I-12a). En présence de ligands organiques, le schéma de spéciation ne change guère. Bien que dominant à de faibles concentrations en sulfures, l'effet des ligands organiques sur la spéciation du Cu devient négligeable pour des concentrations en sulfures supérieures à 1 nM (Figure I-12b). Ces mêmes auteurs suggèrent que les sulfures interagiraient avec le Cu(I) plutôt qu'avec le Cu(II) pour former ces complexes métalliques soufrés. Dans la partie plus diluée et oxygénée du panache (NBP), les ions hydroxydes prennent le pas sur les sulfures, et participent notamment à la formation d'oxyhydroxydes de Fe colloïdaux inorganiques.

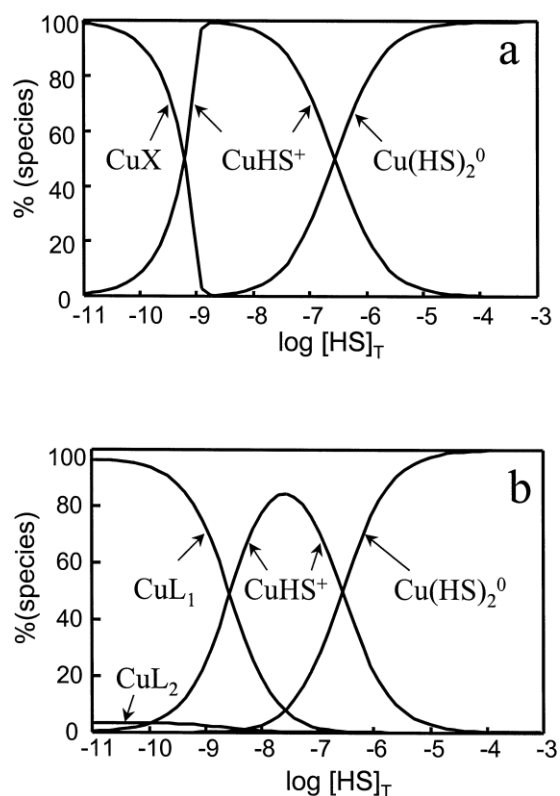


Figure I-12. Schéma de spéciation du Cu en fonction des concentrations en sulfures a) en l'absence et b) en présence de ligands organiques L (Al-Farawati & van den Berg, 1999).

I.3.4.2.ii. Complexation organique

La prépondérance des ligands organiques dans la complexation des métaux tels que le Fe, le Cu, le Zn, et le Co est maintenant reconnue dans la colonne d'eau océanique (van den Berg et al., 1987; Gledhill & van den Berg, 1994; Ellwood & van den Berg, 2001). Dans les systèmes hydrothermaux, ce processus, permettant la stabilisation des métaux en phase dissoute, a également été mis en évidence pour le Fe et le Cu (Sander et al., 2007; Bennett et al., 2008; Hawkes et al., 2013a; Kleint et al., 2015, 2016).

Bien que difficilement identifiables compte tenu de la complexité des structures des composés organiques dissous (Buffle, 1988; Filella, 2009), certains de ces ligands ont pu être isolés et caractérisés, notamment dans les eaux estuariennes. C'est le cas des thiols (Laglera & van den Berg, 2003) et, plus précisément, de la glutathione (Le Gall & van den Berg, 1993), cette famille de composés ayant de fortes affinités pour le Cu(I) (Leal & van den Berg, 1998). D'autres ligands de faible poids moléculaire ont été mis en évidence comme les sidérophores, d'origine bactérienne (Schalk et al., 2011) et les porphyrines, synthétisées par le phytoplancton (Vong et al., 2007; Vong, 2008). Bien qu'ayant une préférence pour le Fe(III), les sidérophores et les porphyrines sont aussi capables de complexer d'autres métaux tels que le Cu(II), le Zn(II) et le Mn(II) (Goldoni, 2002; Braud et al., 2009a; b). En milieu hydrothermal, la présence de thiols formant des complexes dissous stables avec le Cu a été reportée au niveau de fumeurs noirs de l'arc des Tonga-Kermadec dans le Pacifique (Sander et al., 2007). L'incorporation de Fe(II), et d'oxyhydroxydes Fe(III) au sein de matrices organiques particulières de faible densité a également été mise en évidence, ces matrices contrebalançant la densité plus élevée des minéraux ferreux et ferriques et les maintenant dans le panache (Toner et al., 2009; Fitzsimmons et al., 2017).

Contrairement aux ligands inorganiques issus du fluide hydrothermal (voir I.3.4.2.i), les sources de ligands organiques sont encore mal contraintes. De tels composés pourraient provenir de matière organique directement produite dans le fluide via la réduction abiotique de carbone inorganique (Konn et al., 2012, 2015) ou de la dégradation thermique en subsurface de communautés microbiennes (Reeves et al., 2014). Lorsque soumis à de fortes concentrations en métaux, les micro-organismes aux environs directes du fluide hydrothermal sont également capables d'en produire (Loaëc et al., 1998; Klevenz et al., 2012). La production de certains complexes ligands – Fe(III) biodisponibles en milieu hydrothermal

semblerait même favorisée par des interactions microbes-minéraux. Des phases minérales riches en fer seraient en effet dissoutes en présence de sidérophores. Une fois absorbé, le Fe(III) serait réduit en Fe(II) puis piégé par d'autres composés organiques intracellulaires, le nouveau complexe formé étant potentiellement relargué lors de la dégradation des cellules (Li et al., 2014).

Si la complexation organique semble contrôler la spéciation des métaux dans l'océan ouvert, l'importance des sulfures dans les milieux anoxiques tels que les systèmes hydrothermaux impose toutefois une compétition importante entre les deux types de ligands (Figure I-12, Aumond, 2013; cette étude). L'analyse quantitative et la caractérisation des ligands organiques restent donc complexes dans de tels environnements, où de nombreuses espèces chimiques oxydées et réduites coexistent sur une échelle spatiale restreinte.

I.3.4.2.iii. Rôle des ligands

Qu'ils soient inorganiques ou organiques, d'origine abiotique ou biotique, les ligands contrôlent la biodisponibilité des métaux dans l'eau de mer (Edgcomb et al., 2004; Schalk et al., 2011). La production de ligands par les micro-organismes permet d'abord d'atténuer la toxicité induite par une concentration trop importante en métaux. La sécrétion extracellulaire de tels composés permet en effet la séquestration de métaux spécifiques à l'extérieur de la cellule, évitant ainsi leur diffusion au sein du micro-organisme considéré (Schalk et al., 2011). La production de tels ligands a déjà été observée sur des cultures de microbes hydrothermaux soumis à de fortes concentrations en Cu (Klevenz et al., 2012). A l'inverse, les micro-organismes peuvent produire des ligands spécifiques d'un métal pour le rendre plus disponible car essentiel à leur croissance et/ou limitant, notamment dans les zones HNLC (Rue & Bruland, 1997).

I.3.4.3. Transport dans le panache distal

La précipitation de sulfures polymétalliques et d'oxyhydroxydes de Fe a longtemps été considérée comme un frein majeur à l'apport de métaux dissous d'origine hydrothermale dans l'océan profond. Dans le cas de fumeurs noirs, ces deux processus ont été précédemment estimés comme comptant respectivement pour ~ 80% et ~ 20% dans l'élimination du fer de la phase dissoute (German et al., 2002). La mesure de concentrations élevées en métaux dissous et particulaire, en particulier en Fe, à proximité d'édifices hydrothermaux a cependant réfuté

cette hypothèse. En réalité, les réactions secondaires évoquées précédemment (processus redox, complexation, etc.) contrôlent le cycle biogéochimique des métaux lors du mélange.

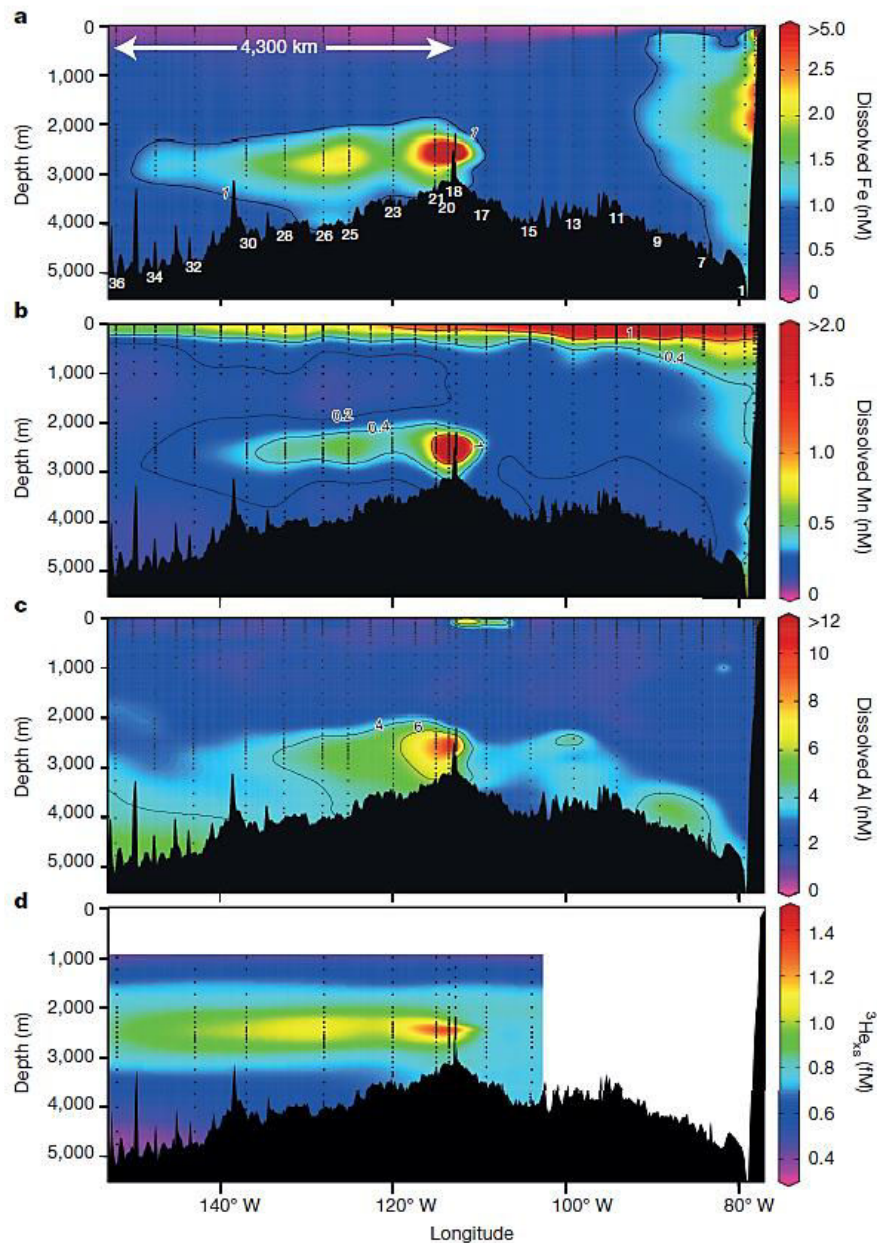


Figure I-13. Transport du a) dFe, b) dMn, c) dAl et d) ^3He , maintenus en phase dissoute sur plus de 4000 km, dans le Pacifique Sud (Resing et al., 2015).

Des processus de redissolution oxydative de sulfures de cuivre sédimentés ont été suggérés pour expliquer les fortes anomalies en cuivre dissous observées dans le mélange (Sarradin et al., 2009). Simultanément, la stabilisation du Fe et du Cu en phases dissoute et particulière par des ligands organiques naturels forts a été mise en évidence (Sander et al., 2007; Bennett et al., 2008; Toner et al., 2009; Hawkes et al., 2013a; Kleint et al., 2015, 2016; Fitzsimmons et

al., 2017), donnant une nouvelle dimension à la notion d'export de métaux à de plus grandes échelles que celles précédemment suggérées.

Les nanoparticules soufrées d'origine hydrothermale (Hsu-Kim et al., 2008; Yücel et al., 2011; Gartman et al., 2014) ainsi que les oxy-hydroxydes de Fe(III) sous forme colloïdale (Sands et al., 2012) sont également apparus comme de bons candidats à la dispersion dans l'océan profond, leur petite taille et leur plus grande résistance à l'oxydation leur conférant la possibilité d'être exportés à plus grande échelle.

Tous ces processus secondaires ont peu à peu été admis comme susceptibles de concurrencer la formation rapide de sulfures polymétalliques et d'oxydes de fer, favorisant ainsi le transport de métaux dissous (Figure I-13) et particulaires (Figure I-9) dans l'océan profond (Bennett et al., 2008; Sander & Koschinsky, 2011; Wu et al., 2011; Nishioka et al., 2013; Saito et al., 2013; Fitzsimmons et al., 2014; Hatta et al., 2015; Resing et al., 2015; Roshan et al., 2016; Fitzsimmons et al., 2017) et contribuant potentiellement à la production primaire dans les zones de résurgences des eaux profondes (Tagliabue et al., 2010; Li et al., 2014; Tagliabue, 2014).

La zone de mélange, où coexistent de nombreuses espèces oxydées et réduites, est donc constituée de forts gradients chimiques et thermiques contrôlant la composition chimique du fluide hydrothermal et le devenir des espèces d'origine hydrothermale dans l'océan global.

I.4. Faune hydrothermale

La distribution, le développement et la répartition des communautés bactériennes et faunistiques dépendent des conditions physico-chimiques du milieu (Shank et al., 1998; Luther et al., 2001; Takai & Nakamura, 2011). Dans cet environnement extrême, la mise en place de tels écosystèmes localisés repose en fait sur l'abondance d'éléments réduits issus des fluides hydrothermaux nécessaires à la chimiosynthèse microbienne.

Certaines bactéries chimioautotrophes libres ou symbiotes, oxydent en effet les sulfures (Cao et al., 2014), le méthane (Cavanaugh et al., 1987), l'hydrogène (Petersen et al., 2011), l'ammonium (Nakagawa & Takai, 2008) ou le fer (Schmidt et al., 2008) pour subvenir aux

besoins énergétiques nécessaires à la fixation du carbone. À la base de la chaîne alimentaire, ces producteurs primaires chimiosynthétiques sustentent les communautés animales endémiques notamment par la mise en place de relations symbiotiques ou endosymbiotiques (Childress & Fisher, 1992).

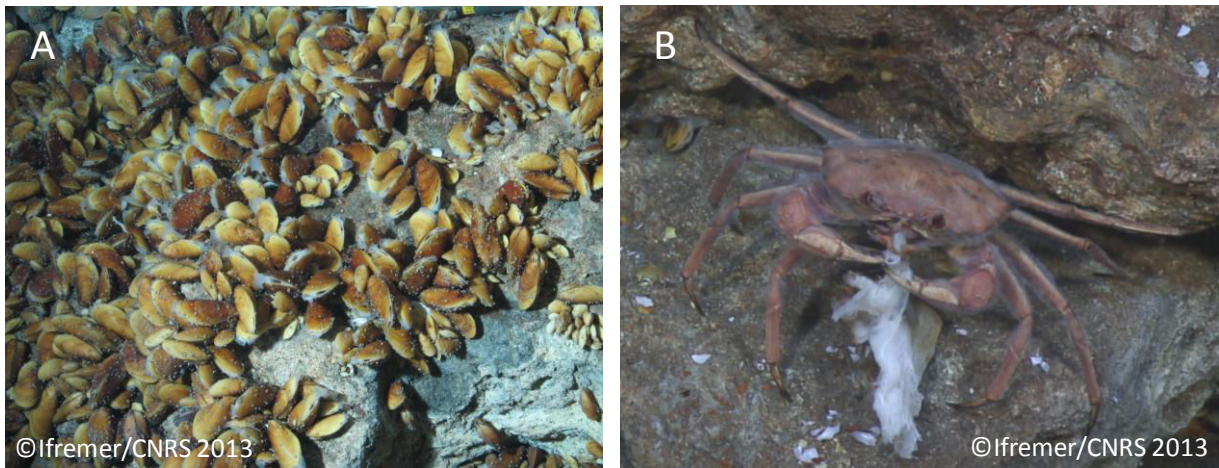


Figure I-14. A) Assemblage de modioles *Bathymodiolus azoricus* criblées de gastéropodes (Menez Gwen, MAR, Biobaz 2013); B) Crabe *Chaceon* recouvert de bactéries filamenteuses se nourrissant d'une modiole (Menez Gwen, MAR, Biobaz 2013).

Les communautés animales forment des assemblages très denses dominés par une espèce symbiotique de grande taille dont le développement et la multiplication des individus façonnent la structure de l'habitat (Govenar et al., 2005; Cuvelier et al., 2009). Selon le bassin océanique considéré, cette espèce « fondatrice » peut être représentée par des vers tubicoles (Annélides Siboglinidés) ou des modioles (Mytilidés, Figure I-14) (Govenar et al., 2005; Cuvelier et al., 2009). Des tapis microbiens blancs composés de bactéries filamenteuses chimiosynthétiques, peuvent également se former en présence de sulfures (Wörner & Zimmermann-Timm, 2000), recouvrant souvent les assemblages de macrofaune et formant un microhabitat spécifique. Les espèces fondatrices sont associées à des communautés de méiofaune (nématodes, copépodes) et de macrofaune (crevettes, crabes, etc.), généralement régulées par la présence de prédateurs opportunistes (crabes, poulpes, poissons, etc.; Figure I-14). Elles occupent principalement la zone de mélange, et plus précisément la zone de transition anoxique-oxique (Sarradin et al., 2008), caractérisée par une remontée des niveaux d'oxygène dissous.

I.5. Conclusion

Répandues sur l'ensemble des bassins océaniques, les sources hydrothermales sont le fruit de processus magmatiques et tectoniques intenses au niveau des dorsales et des bassins arrière-arc. Les caractéristiques physico-chimiques du fluide produit sont principalement dépendantes de l'activité magmatique et de la nature des roches lessivées par l'eau de mer sous la surface. Suivant l'expulsion du fluide de la croûte, la variabilité des propriétés physico-chimiques du mélange contrôle l'établissement, la répartition et la diversité des communautés microbiennes et animales aux abords de la zone d'émission.

Le mélange fluide hydrothermal-eau de mer est généralement divisé en trois étapes. Le mélange précoce (early buoyant plume), de quelques centimètres, est marqué par de forts gradients thermiques et chimiques entraînant la précipitation massive de nombreux éléments initialement en solution. Le mélange intermédiaire (buoyant plume), siège de réactions chimiques plus lentes, se propage jusqu'à plusieurs centaines de mètres au dessus de la zone d'émission. Enfin le mélange tardif ou distal (neutrally buoyant plume) caractérise la partie diluée du mélange, de même densité que l'eau de mer, et peut s'étendre sur plusieurs milliers de kilomètres. La zone de mélange est donc très vaste et surtout complexe à étudier, particulièrement aux abords des sources de fluide où les gradients physico-chimiques sont les plus importants.

Le comportement des éléments métalliques dans cette zone est encore mal contraint, en particulier dans le mélange précoce. De nombreuses études sur les émissions hydrothermales se sont focalisées sur le devenir des métaux dissous dans le panache distal, pour mieux quantifier les flux d'export vers l'océan global. D'autres ont plutôt déterminé la composition chimique de fluides purs chauds, et notamment les teneurs en métaux dissous, afin de mieux comprendre leur processus de formation. D'autres encore se sont intéressées aux métaux particuliers ainsi qu'à leur cinétique de formation dans le mélange. Par ailleurs, l'étude de la spéciation chimique des métaux est encore peu répandue, la compétition entre sulfures et composés organiques compliquant leur quantification.

Bien que siège notoire de modifications des propriétés chimiques du fluide hydrothermal originel, la zone de mélange précoce est encore peu étudiée, le prélèvement d'échantillons s'avérant relativement difficile. La détermination du schéma de spéciation chimique des

métaux dans cette zone s'avère donc essentielle pour i) comprendre la totalité des processus physico-chimiques contrôlant la composition du fluide depuis sa formation jusqu'à son export vers l'océan et ii) améliorer la compréhension des facteurs abiotiques contrôlant la structuration des communautés bactériennes et animales. Répondre à ces problématiques tant géochimiques qu'écologiques sera la clé pour mieux comprendre le fonctionnement global des écosystèmes hydrothermaux.

Chapitre II. Matériel et méthodes

II.1. Introduction

Ce chapitre présente l'ensemble des aspects méthodologiques s'intégrant au sein de ce travail de recherche. Du prélèvement à l'analyse, il permet de suivre le chemin parcouru par un échantillon prélevé à 1700 mètres de profondeur et d'appréhender les contraintes techniques associées à de tels environnements, justement qualifiés d'extrêmes. Après une description du champ hydrothermal de Lucky Strike et des différents fumeurs étudiés sur ce champ, le protocole d'échantillonnage, de lavage du matériel ainsi que les techniques de mesures employées sont présentés. Pour chaque échantillon prélevé, une première technique d'analyse permet l'obtention des concentrations en métaux (Mg, Mn, Ba, Pb, U, Li, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Cd, Zn, Ca et As) dans les phases dissoutes et particulaires. Le soufre (S) particulaire a également été mesuré. Dans le cas du Cu, une analyse électrochimique plus fine de la phase dissoute est ensuite employée pour la mesure de la capacité complexante de ligands organiques / inorganiques spécifiques du Cu. Un schéma introductif retranscrivant les différentes analyses effectuées sur un échantillon est présenté ci-dessous (Figure II-1).

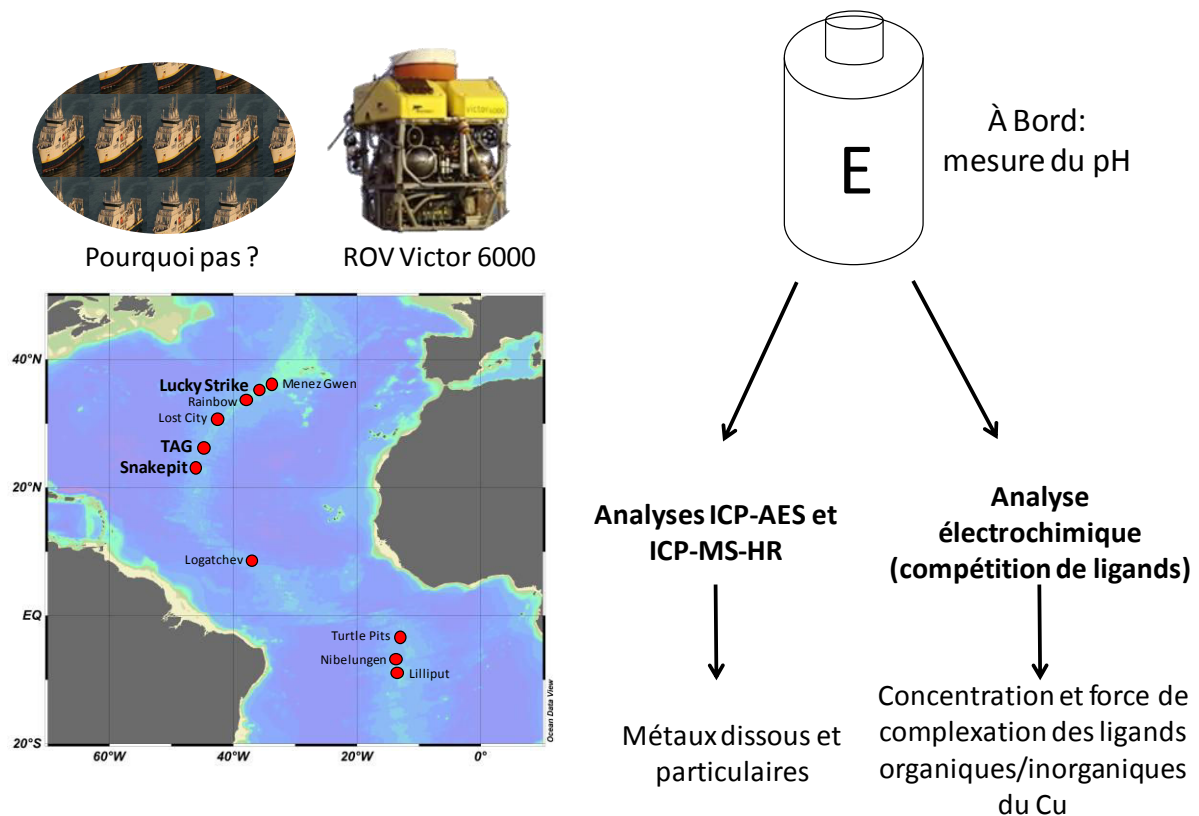
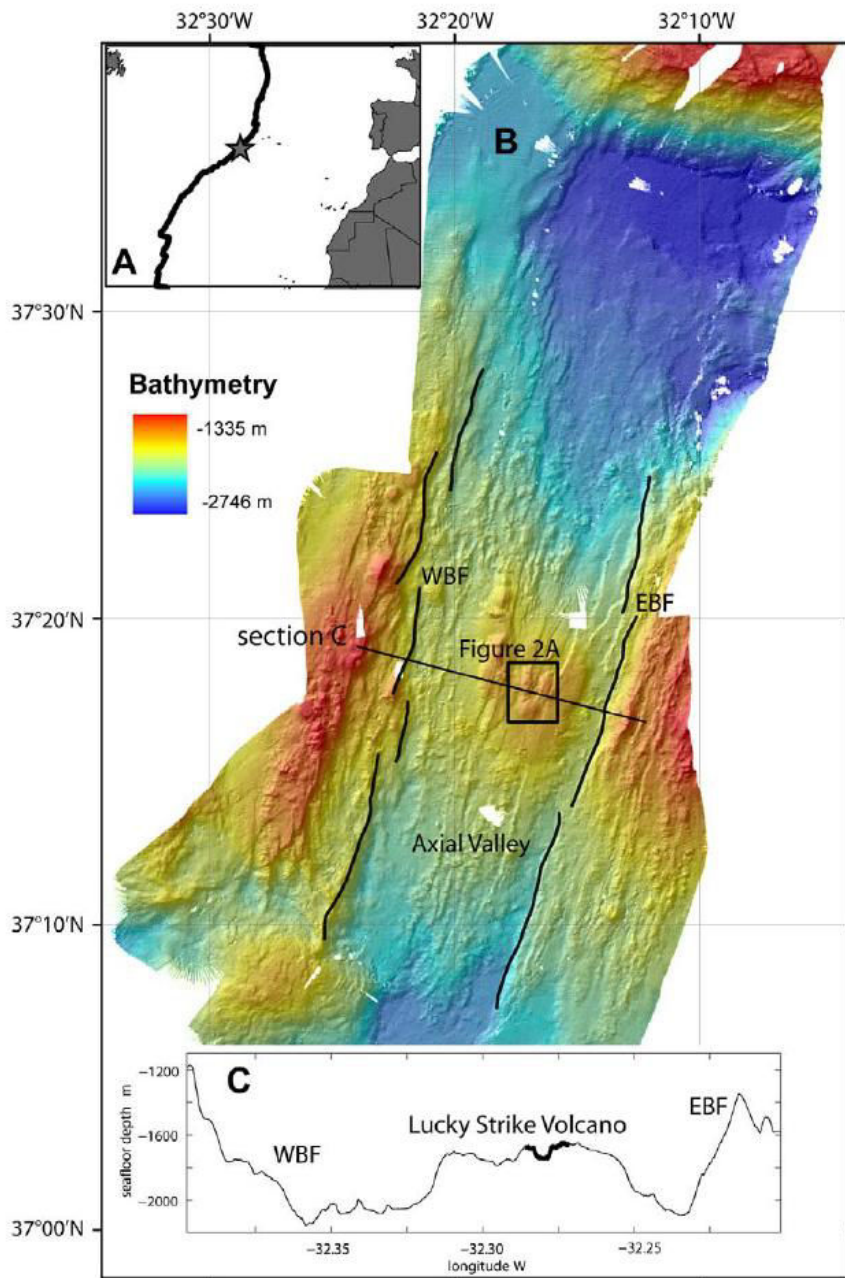


Figure II-1. Schéma simplifié des méthodes de prélèvement et d'analyses sur un échantillon issu du champ hydrothermal Lucky Strike. La bouteille E représente l'échantillon. Seul le pH est mesuré à bord, les analyses étant effectuées à terre, au laboratoire.

II.2. Le champ hydrothermal Lucky Strike

II.2.1. Caractéristiques géologiques

Découvert en 1992 lors de la campagne FAZAR, le champ hydrothermal de Lucky Strike est situé à 400 km à l'ouest des Açores ($37^{\circ}17'N$, Langmuir et al., 1993, 1997) sur la ride médio-atlantique (Figure II-2).



Le mont Lucky Strike s'étend sur près de 11 km, formant une plateforme située entre 1800 et 2000 m de profondeur (Humphris et al., 2002). Au centre de la plateforme s'élève un volcan (250-300 m de hauteur, Langmuir et al., 1997) dont le sommet est constitué de 3 cônes volcaniques surmontant une dépression centrale (Figure II-3). Le champ hydrothermal est localisé au sein de cette dépression, à une profondeur moyenne de 1690 m (Figure II-3). Chacun des trois cônes volcaniques est entrecoupé de failles bien visibles, signe d'une activité tectonique postérieure au volcanisme (Humphris et al., 2002).

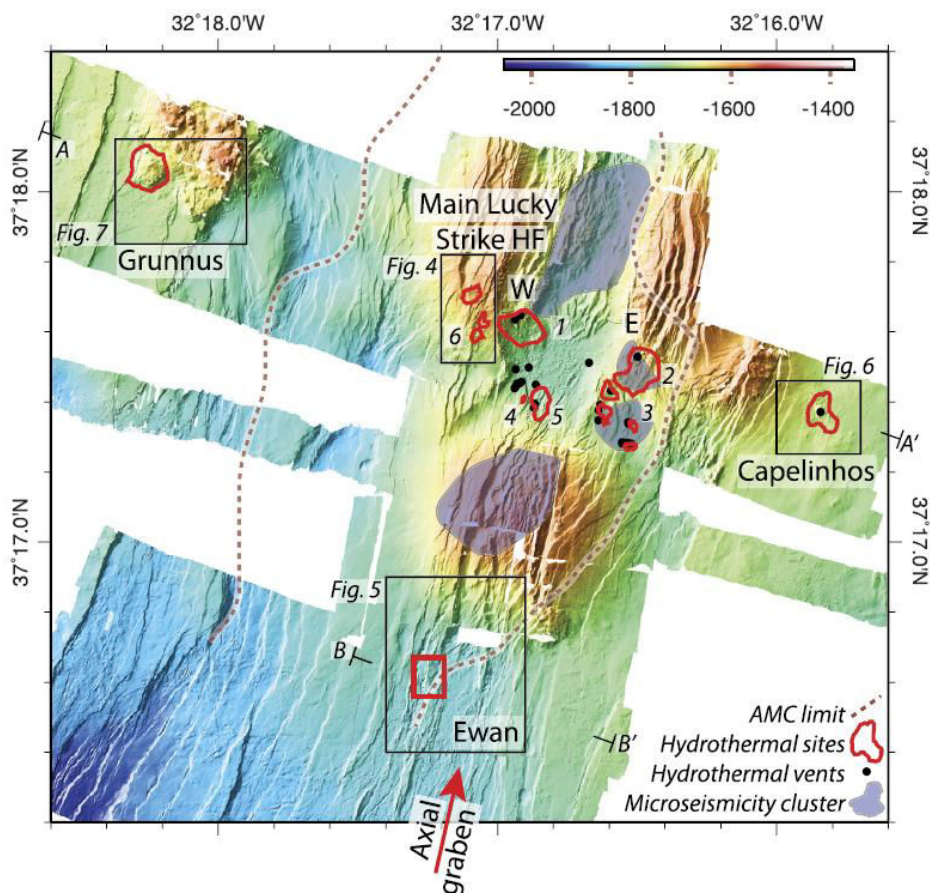


Figure II-3. Carte microbathymétrique du volcan central sur le champ Lucky Strike (Escartin et al., 2015). Les points noirs représentent les sites actifs répertoriés. Les contours rouges délimitent les dépôts d'origine hydrothermale détectables. Les lignes pointillées représentent les limites de la chambre magmatique souterraine (AMC).

Un lac de lave fossilisé (1 km²) localisé au centre de la dépression semble cependant plus récent que l'activité tectonique compte tenu de l'absence de faille (Figure II-4) et du faible taux de sédimentation dans cette zone (Humphris et al., 2002). La chambre magmatique est située sous le volcan à environ 3 km de profondeur et s'étend sur 7 km le long de la vallée axiale et 3 km de large (Singh et al., 2006; Combiér et al., 2007, 2015). Le substrat est

majoritairement constitué de roches basaltiques combiné à des dalles de conglomérats de roches sédimentaires d'origine hydrothermale à l'est et au sud du lac de lave, à des dépôts hydrothermaux massifs de 10 à 20 m de haut à l'est du lac de lave et aux escarpements des failles normales bordant le graben (jusqu'à 100 m), à l'est et à l'ouest du lac de lave (Langmuir et al., 1997; Humphris et al., 2002; Ondréas et al., 2009; Barreyre et al., 2012).

II.2.2. Caractéristiques des fluides hydrothermaux

L'activité hydrothermale est concentrée autour du lac de lave : sa présence empêche la décharge directe des fluides et a probablement entraîné une réorganisation de leur circulation en subsurface (Fouquet et al., 1995; Humphris et al., 2002; Ondréas et al., 2009). La chimie des fluides n'est pas uniforme, les sites du sud-est et de Capelinhos (découvert en 2013) présentant des caractéristiques chimiques différentes de celle des autres sites du champ (Charlou et al., 2000).

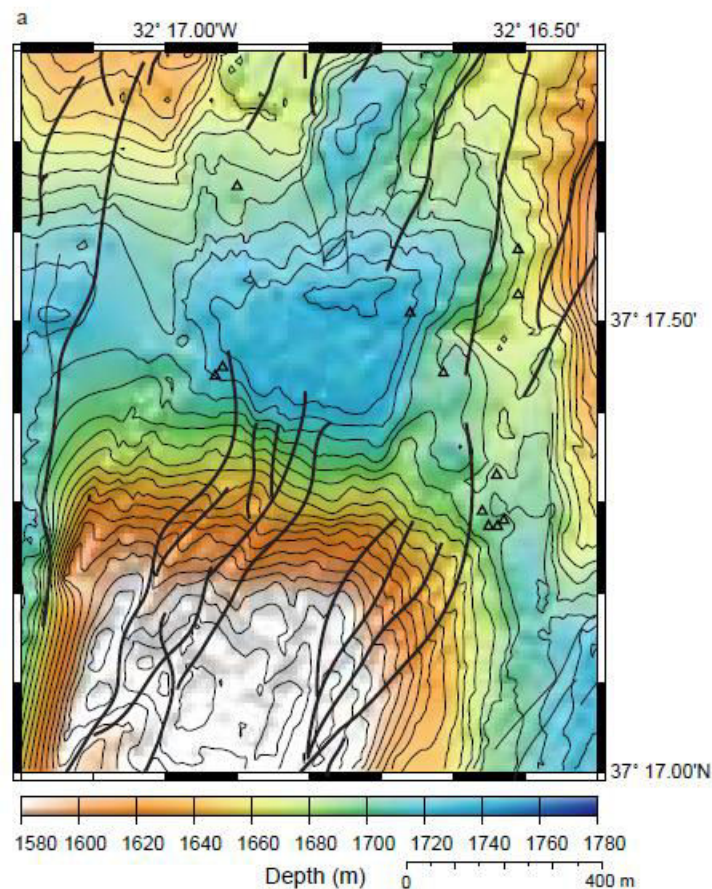


Figure II-4. Carte bathymétrique du sommet du mont Lucky Strike (Humphris et al., 2002). La zone de dépression (en bleu) entre les trois cônes volcaniques est recouverte d'un lac de lave fossilisé postérieur aux dernières fractures (lignes noires) induites par l'activité tectonique intense. Le lac de lave est ainsi caractérisé par une absence de fractures.

La variation de la composition chimique des fluides observée sur le champ pourrait être expliquée via l'existence potentielle de deux zones de réactions distinctes (Langmuir et al., 1997; Charlou et al., 2000). Néanmoins, des études plus récentes suggèrent plutôt que la circulation hydrothermale serait alimentée par une seule source profonde, les propriétés chimiques des fluides dépendant principalement de la nature des roches et de la perméabilité de la croûte (Barreyre et al., 2014a; b; Leleu, 2017).

La séparation de phase semble également contrôler la composition chimique des fluides, la chlorinité des fluides augmentant de l'est vers l'ouest et du sud vers le nord (Langmuir et al., 1997; Charlou et al., 2000; Leleu, 2017). La température de fluide varie entre quelques degrés et plus de 300°C selon le type d'émission (Barreyre et al., 2014a) et peut atteindre jusqu'à 333°C dans le cas de fumeurs noirs focalisés (Y3 ; Langmuir et al., 1997).

Le champ Lucky Strike comprend des fumeurs noirs focalisés, des fumeurs translucides mais également des fumeurs diffus. Sur la totalité du flux de chaleur fournie par l'activité hydrothermale, 75 à 90% semble provenir de fumeurs diffus, majoritaires sur ce champ hydrothermal (Barreyre et al., 2012).

II.2.3. L'observatoire EMSO-Açores

Depuis 2010, le champ hydrothermal Lucky Strike est équipé de l'observatoire grand-fond pluridisciplinaire « EMSO-Açores » (European Multidisciplinary Seafloor and water column Observatory). L'observatoire comprend un ensemble d'équipement permettant l'association de disciplines telles que la chimie, l'écologie et la géophysique pour le suivi à long terme de la dynamique des écosystèmes hydrothermaux de cette zone (Colaço et al., 2011). Le déploiement d'un tel équipement s'inscrit dans le projet multidisciplinaire MoMAR (Monitoring the Mid Atlantic Ridge) lancé en 1998.

L'infrastructure EMSO-Açores est constituée de deux nœuds, SEAMON ouest et SEAMON est, plateformes sur lesquelles est branché l'ensemble des équipements/capteurs (Figure II-5). Le premier nœud (SEAMON ouest), déposé sur le lac de lave, est dédié aux études géophysiques et comprend un sismomètre couplé à des sondes de pression/température. Le second (SEAMON est) permet de mieux contraindre l'environnement chimique et biologique au niveau d'un assemblage de modioles de l'édifice Tour Eiffel. Il est équipé d'un colonisateur microbiologique CISICS et d'un module d'observation biologique constitué

d'une caméra, d'un analyseur *in situ* pour le dosage du Fe (CHEMINI) et d'une optode pour la mesure de l'oxygène dissous au niveau de l'assemblage. Les données enregistrées via les capteurs sont envoyées par acoustique à une bouée en surface (BOREL) qui les transmet à la côte au centre de gestion des données (Ifremer Brest) par satellite. Les données sont archivées et accessibles sur le [portail de données marines](#) (Ifremer).

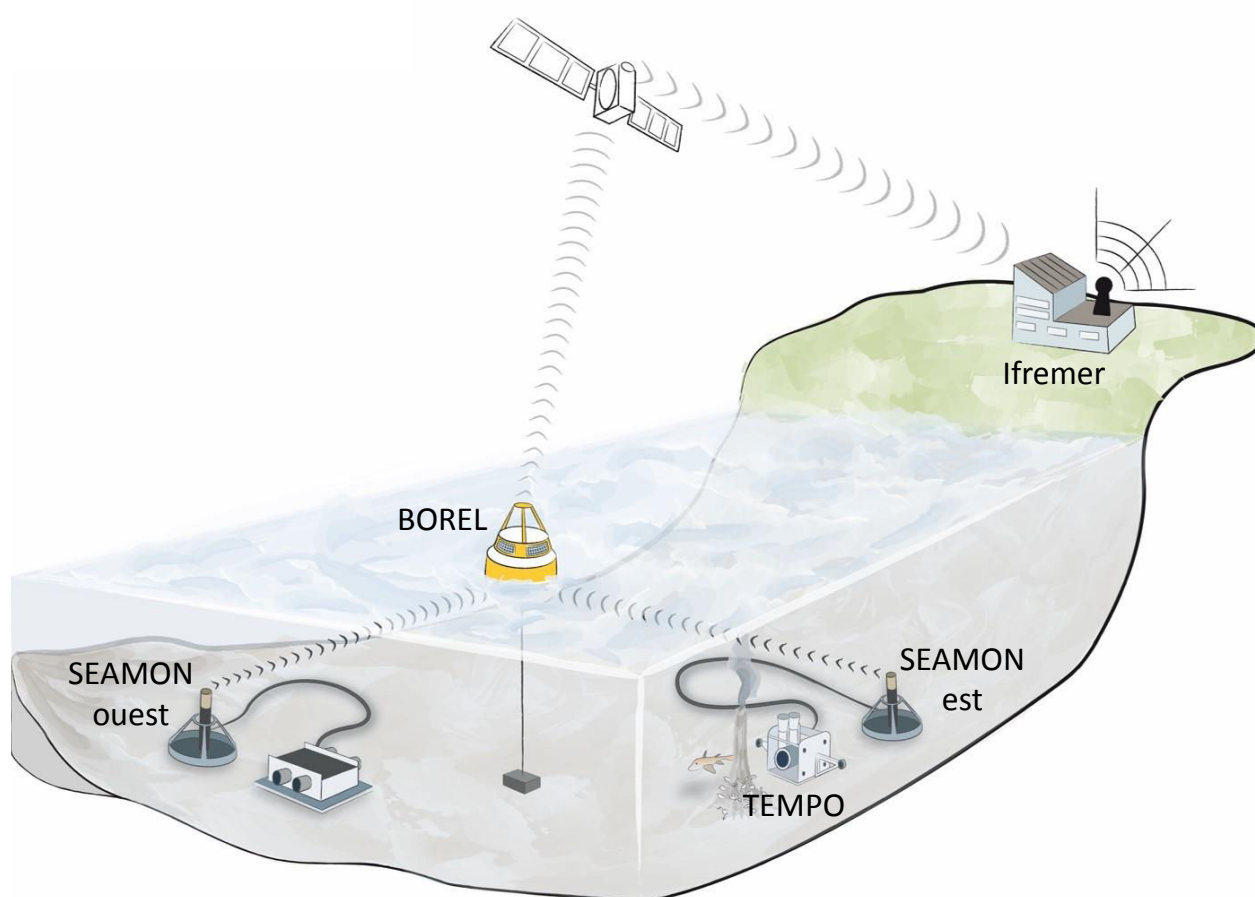


Figure II-5. Représentation schématique de l'observatoire EMSO-Açores (©Ifremer).

II.2.4. Sites de l'étude

Ce travail de recherche porte sur 8 sites actifs du champ hydrothermal Lucky Strike que sont Montségur, Aisics, Tour Eiffel, Sapin, Cypress, Y3, Capelinhos et White Castle. Les prélèvements ont été majoritairement effectués sur i) des fumeurs noirs focalisés à haute température ($> 200^{\circ}\text{C}$), caractérisés par un fluide peu dilué en subsurface et formant un panache noir riche en sulfures polymétalliques lors de la décharge et, ii) des fumeurs de température intermédiaire ($\leq 150^{\circ}\text{C}$) au sein desquels le fluide est mélangé en proportions variables à l'eau de mer, sous la croûte océanique superficielle (Barreyre et al., 2014a). Un fumeur diffus, caractérisé par des émissions de fluide plus froid ($< 70^{\circ}\text{C}$) et émanant d'une fissure a également été échantillonné. La Figure II-6 présente une carte de chaque site étudié ainsi que le type de fluide récolté. Une photo d'ensemble de chaque site est présentée dans le Tableau II-1. Le détail des cheminées/fissures échantillonnées sur chaque site est présenté dans le Chapitre IV. Deux autres sites hydrothermaux ont également été étudiés dans le chapitre IV: Tag et Snakepit.

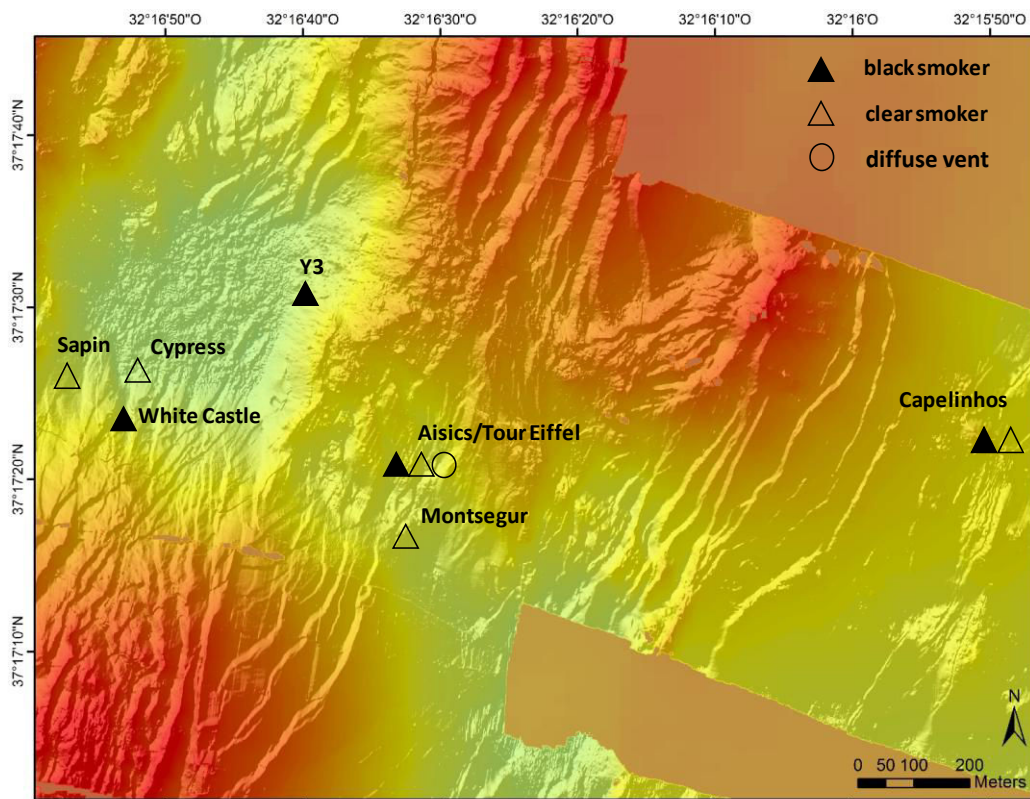

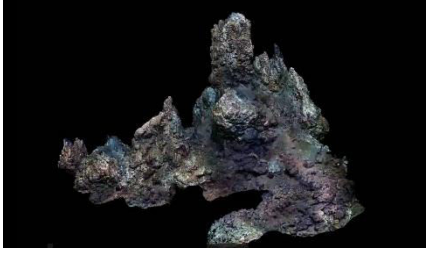





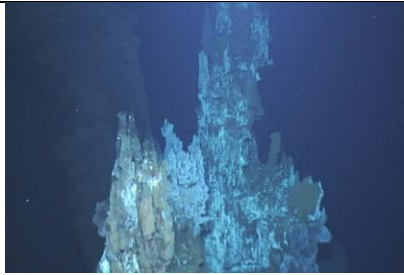


Figure II-6. Carte des sites échantillonnés sur le champ hydrothermal Lucky Strike.

Tableau II-1. Présentation des sites étudiés sur le champ hydrothermal Lucky Strike (Crédits photos MoMARSAT, CNRS/Ifremer. Dans le cas du site de Tour Eiffel, l'image reportée est une reconstruction 3D de l'édifice (A. Arnaubec et M. Matabos, ©Ifremer).

Sites	Années de prélèvement	Profondeur (m)	Type de fumeur échantillonné	Vue d'ensemble du site
Montségur	2014	1699	clair, T (°C) intermédiaire	
Tour Eiffel (Tempo)	2012 et 2014	1693	diffus	
Aisics	2014, 2015 et 2016	1690	noir focalisé	
Sapin	2014	1717	clair, T (°C) intermédiaire	
Cypress	2014 et 2015	1737	clair, T (°C) intermédiaire	
White Castle	2014, 2015 et 2016	1708	noir focalisé	

Y3	2014 et 2015	1726	noir focalisé	
Capelinhos	2014, 2015 et 2016	1660	clair (2014) noir focalisé (2015, 2016)	

II.3. Echantillonnage

II.3.1. Le préleveur de la zone de mélange : PEPITO

Les échantillons de fluide hydrothermal ont été prélevés à l'aide du module PEPITO embarqué sur le submersible téléopéré (ROV) Victor 6000 (Figure II-7). Le PEPITO est un préleveur de fluide constitué d'une pompe péristaltique permettant l'aspiration *in situ* de l'échantillon à travers une canule en titane et polyétheréthercétone (PEEK : PolyEtherEtherKetone), couplée à la sonde de température du submersible. Ce dispositif de prélèvement peut fonctionner jusqu'à 6000 m de profondeur (Sarradin et al., 2007). Une série de 15 poches médicales stériles (PVC/DEHP, Terumo, sterile treated by ethylene oxide, 1BDT200BM) permet de stocker les échantillons jusqu'à leur récupération à bord (Figure II-8). Ces poches sont résistantes à la pression (Lucky Strike P~170 bars) et ont été testées vis-à-vis du relargage de métaux avant leur mise en place.

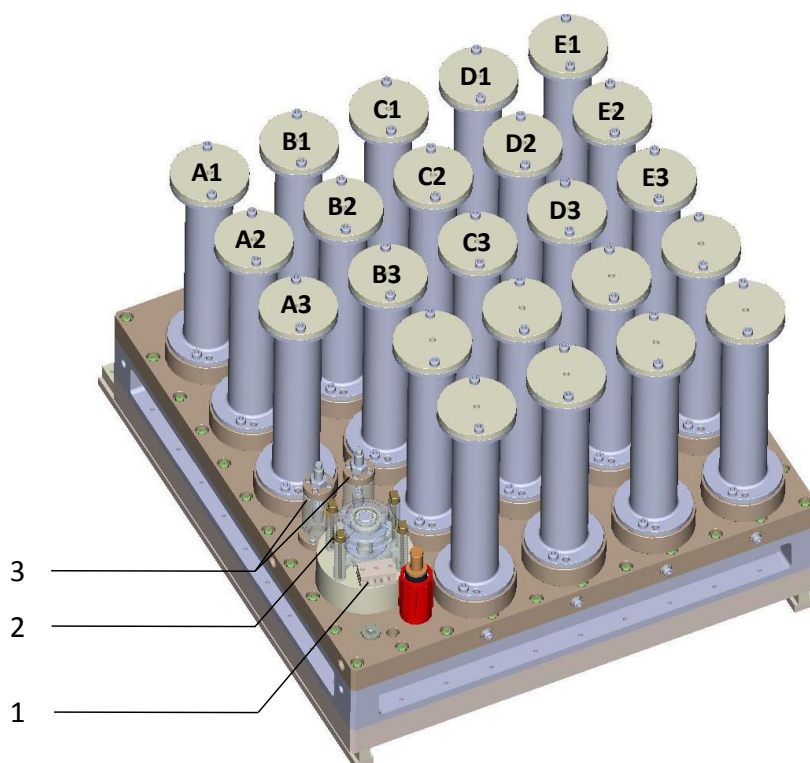


Figure II-7. Assemblage hydraulique de PEPITO. 1 : Entrée de l'échantillon via la canule de prélèvement manipulée par le ROV; 2 : Pompe péristaltique ; 3 : Valves d'équi-pression. Le fluide circule dans un circuit gravé dans la structure en PEEK du système. Des vannes solénoïdes en équi-pression contrôlées par ordinateur depuis la surface permettent de sélectionner la position où chaque échantillon sera orienté. Chaque position est nommée par une lettre (A à E) et numérotée de 1 à 3 (ex : A3). Les bouteilles titane visibles sur le schéma ont été remplacées par 15 poches en PVC équipées d'un filtre.

II.3.2. Campagnes de prélèvement

Les échantillons hydrothermaux ont été prélevés durant les campagnes MoMARSAT 2012 (<http://dx.doi.org/10.17600/12040050>), 2014 (<http://dx.doi.org/10.17600/14000300>), 2015 (<http://dx.doi.org/10.17600/15000200>) et 2016 (<http://dx.doi.org/10.17600/16001200>) (PI : Mathilde Cannat (2012 et 2016) et Pierre-Marie Sarradin (2014 et 2015)), à bord des navires de recherche océanographique Français (R/V) le *Thalassa* (2012), le *Pourquoi Pas ?* (2014 et 2015) et l'*Atalante* (2016). Ces 4 missions de recherche avaient pour objectif principal la maintenance de l'observatoire pluridisciplinaire EMSO-Açores implanté au sein du champ hydrothermal Lucky Strike (Colaço et al., 2011). A l'échelle de l'équipe Chimie, les objectifs de chacune des campagnes étaient les suivants :

- 2012 : quantifier le biais potentiellement induit par les méthodes de filtration *ex situ* sur les phases dissoute et particulaire des métaux, en considérant la filtration *in situ*

comme référence. Trois méthodes de filtration ont ainsi été réalisées : i) *in situ*, ii) à bord et iii) au laboratoire, après congélation. Une poche sur deux était équipée d'un filtre (soit 7 poches) tandis que les sept restantes étaient utilisées pour prélever un échantillon « brut » non filtré (Figure II-8). L'échantillon « brut » a permis la réalisation des filtrations *ex situ*.

- 2014, 2015 et 2016 : collecter des échantillons uniquement filtrés *in situ* (Figure II-8) pour étudier la répartition dissous / particulaire et la spéciation chimique des métaux le long du gradient de mélange, en minimisant les modifications chimiques des éléments en solution lors de la remontée en surface.
- 2015 et 2016 : comparer l'impact du mode de conservation des échantillons sur la spéciation chimique des métaux. Deux méthodes de conservation ont été réalisées : la congélation (-20°C) et l'empoisonnement à l'azide de sodium (NaN₃, extra pure, Merck) (4°C). Les échantillons ont été filtrés *in situ* et, pour la première fois, deux poches de prélèvement par filtre ont été fixées sur le préleveur PEPITO (Figure II-8). L'influence du matériau constituant le flaconnage de stockage (PVC vs. Téflon FEP) a également été prise en compte lors de la campagne de 2016.



Figure II-8. Photographies du PEPITO positionné sur le ROV Victor 6000 retraçant son évolution entre 2012 et 2015. A) MoMARSAT 2012 – Une poche sur 2 est équipée d'un filtre (0,45 µM, d 47 mm, HATF, Millipore). Une partie de la poche non filtrée est filtrée à bord, le restant étant congelé pour une filtration ultérieure. B) MoMARSAT 2014 – Un support en bois a été ajouté au dispositif pour mieux fixer les poches de prélèvements. C) Le support en bois est définitivement remplacé par un support en polyoxyméthylène (POM) sur lequel les poches sont placées en quinconce pour assurer un remplissage optimal.

Les objectifs de campagne s'inscrivent directement dans le cadre de ce travail de recherche dont la finalité est de caractériser la distribution dissous / particulaire dans le gradient de

mélange des 8 sites présentés en II.2.4, d'étudier la spéciation chimique du Cu, mais également d'évaluer la variabilité interannuelle du mélange.

II.3.3. Stratégie de prélèvement

Pour chaque plongée, l'échantillonnage couvre la partie du gradient de mélange fluide hydrothermal / eau de mer incluant en théorie la zone de transition anoxique-oxique. Dès l'arrivée sur le site d'échantillonnage, la température maximale du fumeur est mesurée à l'aide d'une des sondes haute température (HT) du ROV. La sonde HT utilisée est celle accolée à la canule de prélèvement de PEPITO. Elle peut mesurer des températures comprises entre - 5°C et + 500°C avec une incertitude inférieure à 0,1°C sur la gamme de - 5°C à + 50°C et inférieure à 1°C entre 50°C et 500°C.

Le bras articulé du submersible (Maestro) positionne ensuite la canule de PEPITO à une distance d'environ 1 à 2 m de l'orifice de la cheminée. La sonde de température associée indique la position approximative de l'échantillon dans le gradient de mélange, la température constituant un traceur physique de la dilution du fluide hydrothermal dans l'eau de mer (Sarradin et al., 2009). Lorsque la température mesurée est de 4°C, le prélèvement du premier échantillon débute (A1). Après environ 3 à 5 minutes, le pompage est stoppé et la vanne A1 de PEPITO fermée. La canule est alors déplacée le long du panache à une température de 10°C pour le prélèvement suivant (A2). Les 13 autres points de prélèvements (A3 jusqu'à E3) sont ensuite réalisés en incrémentant la température d'environ 10°C, en rapprochant progressivement la canule de la bouche de la cheminée jusqu'à atteindre 140 à 150°C (Figure II-9). Ce sens de prélèvement a été choisi pour éviter toute contamination des échantillons les plus dilués, autrement dit les moins riches en métaux et en éléments réduits. Par mesure de précaution, aucun prélèvement à une température supérieure à 150°C n'est effectué pour éviter tout endommagement potentiel du tube en PEEK de la canule, du circuit hydraulique de PEPITO ainsi que des poches de stockage.

Depuis 2014, les prélèvements de mélange fluide / eau de mer sont effectués sur les fumeurs dont les fluides purs sont échantillonnés par l'équipe de Valérie Chavagnac (Géosciences Environnement Toulouse, Thèse de Thomas Leleu (2017), CNRS). La combinaison des

données obtenues dans le fluide pur et dans le mélange permet ainsi de couvrir la totalité du gradient de mélange.

La collection de fluide est également associée à des mesures *in situ* d'oxygène dissous (Optode Aanderaa – collaboration C. Cathalot – Ifremer GM-LCG), de Fe(II) dissous et de sulfures totaux ($\Sigma S = H_2S + HS^- + S^{2-}$) (collaboration A. Laës – Ifremer RDT-LDCM) (Figure II-10). Les mesures de Fe(II) et ΣS sont effectuées par injection de flux via les analyseurs *in situ* CHEMINI fer et sulfures (Vuillemin et al., 2009), basés sur une détection colorimétrique à la ferrozine et au bleu de méthylène, respectivement. Un système prototype d'électrodes couplées permet également la mesure de la température, du pH, de l'oxygène et du sulfure d'hydrogène dissous (H_2S) durant l'intégralité de l'échantillonnage (collaboration C. Cathalot – Ifremer GM-LCG). La pompe péristaltique de PEPITO assure l'arrivée de l'échantillon jusqu'à l'ensemble PEPITO/Chemini/Electrodes à l'aide de raccords en PEEK et Tygon® (Figure II-11).

L'ensemble des prélèvements permettra une caractérisation chimique de la zone de mélange via l'analyse de paramètres tels que le méthane, les sulfures, la matière organique dissoute (MOD) et notamment, dans le cadre de ce travail, l'étude de la spéciation des métaux tels que le cuivre.

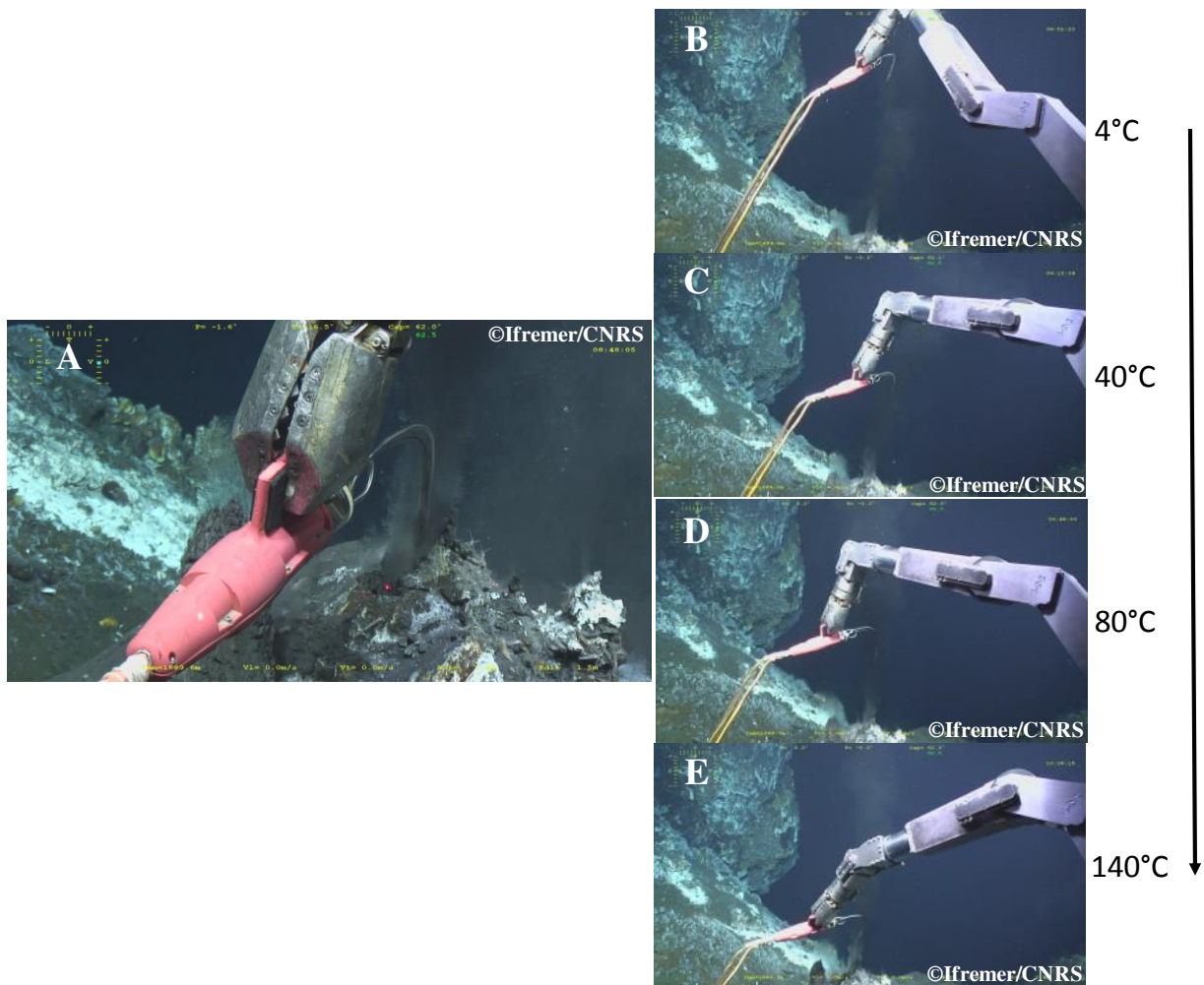


Figure II-9. Échantillonnage du fumeur Aisics lors de la campagne de 2015. Les photos A, B, C, D et E montrent les différentes étapes du prélèvement le long du gradient de mélange (seulement 4 étapes sur 15 sont présentées). A) Vue de la cheminée dans son ensemble et mesure de la température du fluide pur à l'aide de la sonde HT. B) Échantillon A1 (4°C). C) Échantillon B2 (40°C). D) Échantillon C3 (80°C). E) Échantillon E3 (140°C). La flèche noire schématise le sens de déplacement de la canule.

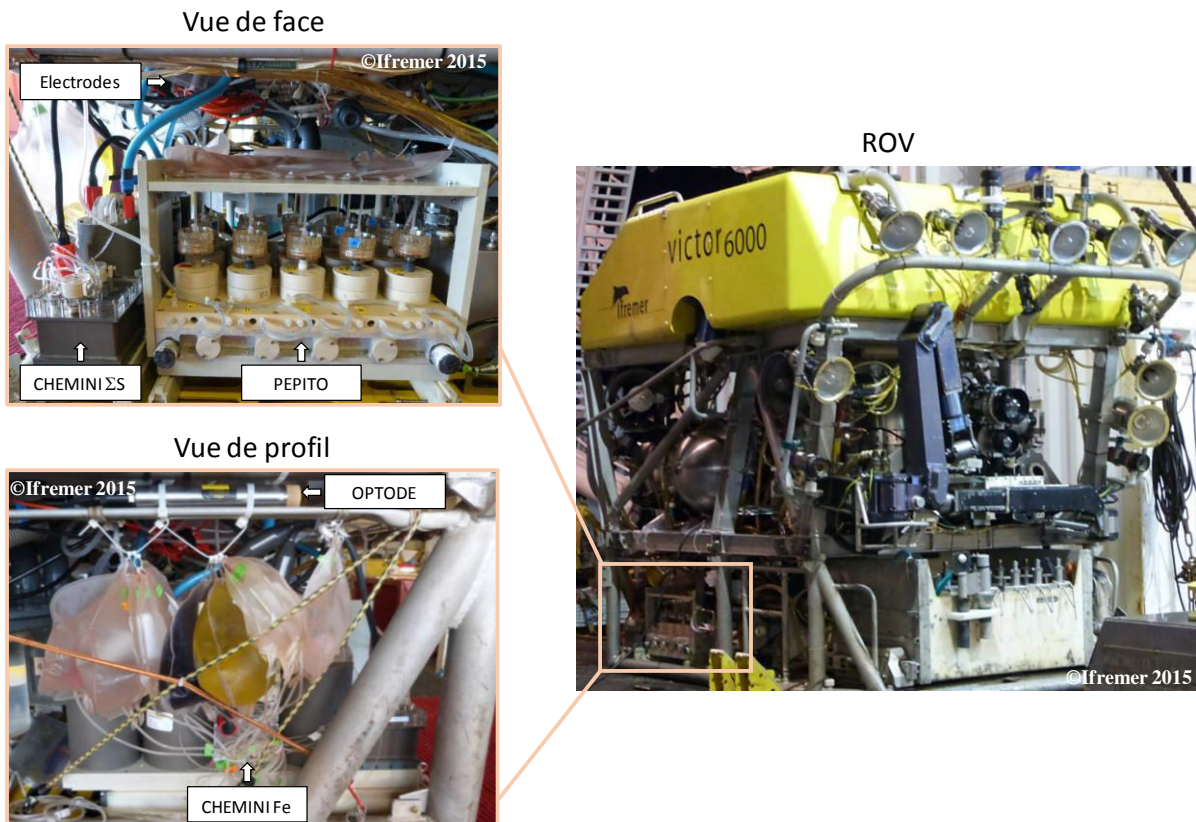


Figure II-10. Système de prélèvement de fluides sur le ROV Victor 6000. Couplage PEPITO/CHEMINI/Electrodes/Optodes. Le système complet est piloté depuis la surface dans le conteneur de pilotage du ROV. Une ailette insérée dans le circuit de pompage et filmée par une caméra permet de vérifier le bon fonctionnement du préleveur. En cas de bouchage (clogging) de la canule de prélèvement, il est possible d'inverser le sens de rotation de la pompe. La caméra permet également de vérifier le remplissage des poches.



Figure II-11. Té en PEEK et Tygon® permettant la séparation de l'échantillon pompé vers le PEPITO et les Chemini Fe et ΣS . Les électrodes sont connectées au niveau de la purge de PEPITO.

Pour tous les sites échantillonnés, la stratégie de prélèvement est identique. En pratique, la turbulence du mélange rend les prélèvements difficiles à réaliser, des écarts importants de

température survenant au cours du pompage de l'échantillon (ex : 30-155°C). Les scientifiques doivent donc contrôler en permanence la température mesurée lors du prélèvement. Lorsqu'un écart est constaté, les pilotes du submersible pallient les variations ponctuelles du mélange en déplaçant la canule sur quelques centimètres, et ce jusqu'à retrouver la valeur de température souhaitée. Si l'écart de température est trop important, les scientifiques peuvent stopper le pompage le temps de la manœuvre. Malgré ces efforts, des variations plus ou moins importantes de température sur un même point de prélèvement sont parfois observées (Figure II-12). Une valeur de température est finalement obtenue pour chaque échantillon en moyennant les températures mesurées *in situ* durant les 3 à 5 minutes de pompage. Des traceurs chimiques tels que le manganèse seront utilisés ultérieurement pour définir la position exacte de chaque échantillon le long du gradient de mélange.

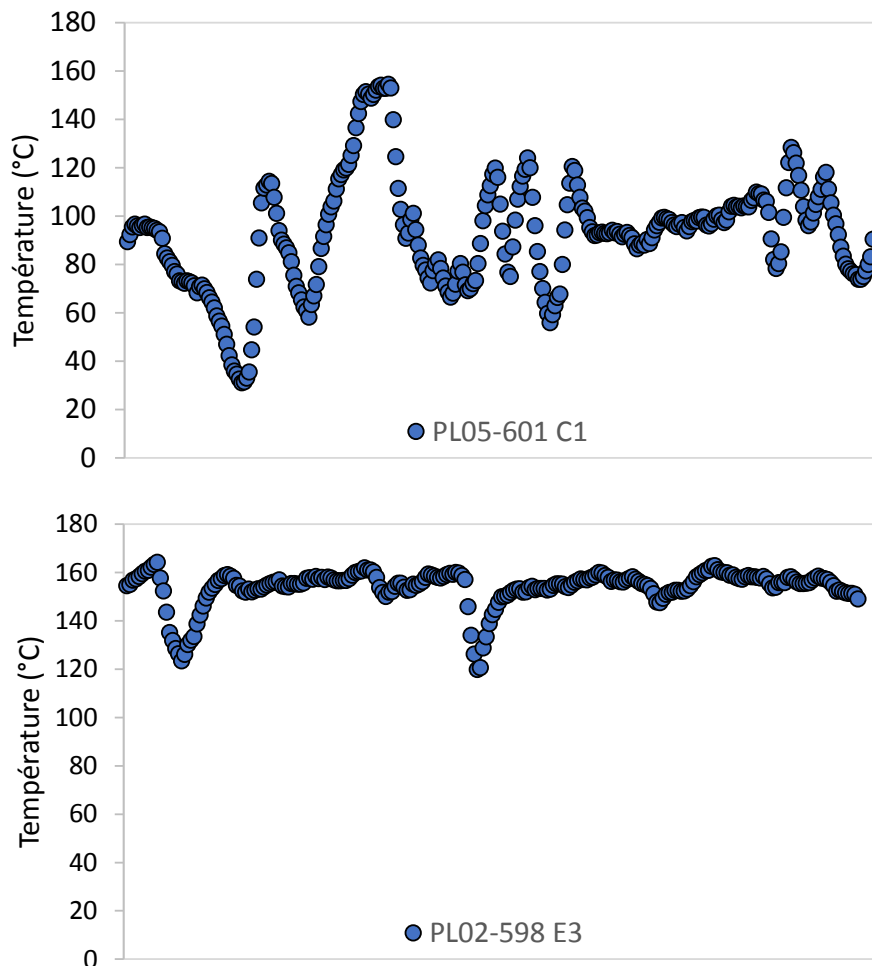


Figure II-12. Variation de la température mesurée *in situ* au cours du prélèvement des échantillons PL05-601 C1 (n = 301 ; t = 5 min) et PL02-598 E3 (n = 241 ; t = 4 min). Pour C1, la température visée était de 90°C. La gamme de température a varié entre 30 et 155°C. La température moyenne est de 93°C. Pour E3, la température visée était de 140°C. La gamme de température a varié entre 120 et 165°C. La température moyenne est de 154°C.

Le pompage de l'échantillon est également interrompu lorsqu'un fragment de cheminée est brisé par la canule, limitant ainsi toute contamination des échantillons par des particules remises involontairement en suspension.

Constituée de 3 à 5 personnes, l'équipe chimie a pu récolter au total 235 échantillons prélevés sur 24 fumeurs du champ hydrothermal Lucky Strike (Tableau II-2). Seul un travail d'équipe a rendu possible le prélèvement d'un si grand nombre d'échantillons. Les années 2012 et 2016 comptent moins d'échantillons en raison d'un effectif réduit à bord.

Tableau II-2. Nombre d'échantillons récoltés pour chaque campagne océanographique.

Année de prélèvement	Nombre de fumeurs échantillonnés	Nombre d'échantillons prélevés
2012	2	17
2014	9	90
2015	8	86
2016	5	42

II.3.4. Préparation du matériel et conditionnement des échantillons

II.3.4.1. Procédure de lavage

A bord, tout l'équipement employé pour l'échantillonnage et la filtration est lavé trois fois à l'eau Milli-Q pH 2 (HCl, Suprapur, Merck) et rincé trois fois à l'eau Milli-Q (Millipore, element system, > 18,2 M Ω). Avant chaque campagne, l'ensemble du flaconnage utilisé pour recueillir les sous-échantillons pour l'analyse des métaux est rincé trois fois à l'eau Milli-Q puis rempli d'acide nitrique à 2,5% (Suprapur, Merck) pendant 24 h minimum. Les flacons sont finalement rincés à l'eau Milli-Q puis séchés sous hotte à flux laminaire. Une fois sec, tous les flacons sont pré-étiquetés. Les tubes en polypropylène (PP) utilisés pour récolter une partie de l'échantillon pour l'analyse des métaux dissous sont également pré-pesés sur une balance de précision. Les filtres (HATF, 0,45 μ m, mixed cellulose ester, Millipore et anotop 25, 0,02 μ m stérile, Dutscher-scientific) sont d'abord rincés 3 fois à l'eau Milli-Q puis stockés une nuit dans de l'eau Milli-Q acidifiée à pH 2 (HCl, Suprapur, Merck) et enfin séchés sous hotte à flux laminaire après rinçage.

II.3.4.2. Filtration et sous-échantillonnage

Dès la remontée du ROV, les poches sont transportées jusqu'au laboratoire sec du navire (laboratoire propre, P 100000). Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre (Metrohm) calibré de façon journalière avec deux solutions tampons NBS (pH 4 et 7) à 25°C.

Pour la campagne de 2012, une partie de l'échantillon brut est filtrée à bord (0,45 µm) dans les 2 heures après récupération des poches, sous hotte à flux laminaire. Les poches filtrées *in situ*, les filtres, les filtrats obtenus à bord et les échantillons bruts restant dans les poches sont ensuite congelés (-20°C). Au retour de la campagne, les échantillons bruts restant dans les poches sont décongelés, filtrés à 0,45 µm puis acidifiés à pH 2 (HNO₃ 65%, Suprapur, Merck) dans les 2 heures après décongélation. Les poches sont toutes homogénéisées (agitation manuelle) avant les filtrations *ex situ*. Ces dernières sont effectuées à faible pression (< 5 psi) à l'aide des filtres d'ester de cellulose prélavés (0,45 µm ; d 47 mm). Les volumes filtrés varient entre 60 à 1200 mL selon les échantillons bruts.

A partir de 2014, les poches sont pesées avant et après échantillonnage à l'aide d'un peson, pour estimer les volumes filtrés *in situ*, ces derniers variant entre 120 et 1500 mL. Les poches filtrées *in situ* sont ensuite sous-échantillonnées pour l'analyse ultérieure de différents paramètres (métaux dissous / particuliers, hydrogène sulfuré, etc.). Le restant d'eau dans les poches (~ 1 L) est directement congelé (-20°C) pour l'étude de la spéciation du cuivre dissous.

En 2015, le restant d'eau dans les poches (~ 1 L) est soit congelé (-20°C) soit empoisonné à l'azide de sodium NaN₃ (stockage à 4°C). Certaines poches ne sont pas filtrées *in situ* pour permettre la mesure de paramètres microbiologiques (hors du cadre de la thèse – LM2E, Ifremer/UBO/CNRS), des filtres spécifiques et stériles étant nécessaires. Les volumes filtrés *in situ* varient entre 300 et 2000 mL.

En 2016, tous les échantillons sont filtrés *in situ*, les volumes variant entre 300 et 1800 mL. La Figure II-13 présente de façon détaillée les différents paramètres sous-échantillonnés avec le flaconnage associé ainsi que le mode de conservation des échantillons. Cette fois, le restant d'eau dans les poches (~ 1 L) après sous-échantillonnage est empoisonné au NaN₃. La moitié est transférée dans une bouteille en téflon FEP tandis que l'autre est conservée dans la poche, les deux étant ensuite stockées à 4°C. L'influence du matériau constituant le flaconnage de stockage (PVC vs. Téflon FEP) sur la spéciation des métaux (Cu) peut alors être vérifiée. Une partie de l'échantillon a également été filtrée à 0,02 µm (10 mL) pour l'analyse des métaux dissous dans cette fraction.

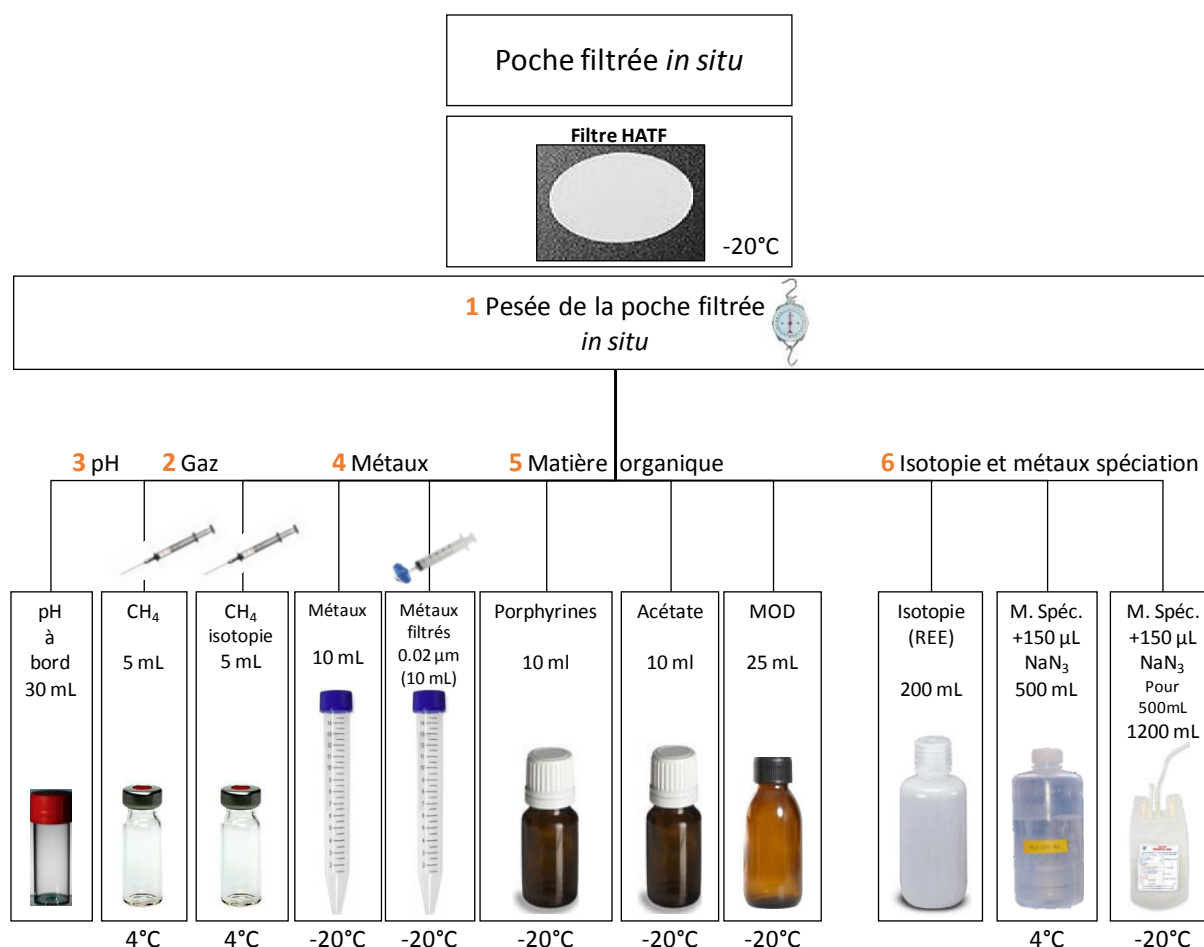


Figure II-13. Méthode de sous-échantillonnage des poches du PEPITO durant la campagne MoMARSAT 2016. Les poches sont pesées à vide puis après échantillonnage. Les échantillons sont filtrés *in situ*. Les numéros orange indiquent l'ordre des différentes étapes effectuées. L'ensemble du matériel est pré-étiqueté avant la campagne. Les tubes en polypropylène (PP) sont également pré-pesés pour connaître le volume d'échantillon prélevé pour l'analyse des métaux dissous.

II.4. Analyse des métaux dissous et particulaires

Les concentrations en métaux dissous ($< 0,45 \mu\text{m}$) et particulaires ($> 0,45 \mu\text{m}$) ont été déterminées par ICP-AES (Ultima 2, Horiba Jobin Yvon) et ICP-MS-HR (Element 2, ThermoFisher), au Pôle Spectrométrie Océan (PSO – <http://www.pso-brest.org/>) de Brest. Pour les échantillons de 2016, la fraction dissoute inférieure à $0,02 \mu\text{m}$ a également été mesurée sur ces deux appareils. Le paramétrage ainsi que la calibration des appareils ont été effectués par Céline Liorzou (ICP-AES), Marie-Laure Rouget et Bleuenn Gueguen (ICP-MS), ingénieures au PSO.

II.4.1. Principe de la spectrométrie couplée à un plasma induit

II.4.1.1. ICP-AES ou Optique

L'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer) permet l'analyse simultanée d'éléments majeurs et traces avec une gamme de mesure de l'ordre de 10^3 mg.L^{-1} à quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$. Une première étape, appelée nébulisation, permet la transformation de l'échantillon liquide en aérosol. Une fois passé dans le nébuliseur, l'aérosol formé est mélangé à un plasma d'Argon, chauffant entre 6000 et 10000°K. Pour éviter toute perturbation de la température et des propriétés de l'Argon dans le plasma, seules les gouttes les plus fines ($< 10 \mu\text{m}$) passent dans le plasma, soit environ 1 % du volume initial d'échantillon prélevé. Ionisés et excités par le plasma, les atomes caractéristiques de l'échantillon retournent à leur état fondamental en émettant des photons à des longueurs d'onde spécifiques. Le faisceau de photons produit par la désexcitation des ions est diffracté par un réseau, puis, grâce à des miroirs pivotants, une longueur d'onde spécifique peut être isolée et envoyée sur un photomultiplicateur qui transforme le photon en intensité électrique. Les intensités pour chaque élément sont finalement converties en concentrations à l'aide de droites de calibration (Figure II-14).

II.4.1.2. ICP-MS-HR

L'ICP-MS-HR (High Resolution - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy) est utilisée pour l'analyse simultanée de métaux traces avec une gamme de mesure de l'ordre d'une centaine de $\mu\text{g.L}^{-1}$ à quelques ng.L^{-1} . Les étapes de nébulisation et d'ionisation de l'échantillon sont similaires à celles de l'ICP-AES. Le couplage du système avec un spectromètre de masse permet de séparer les ions en fonction de leurs masses et donc l'étude des isotopes d'un atome. Les ions sont extraits du plasma et éjectés dans un filtre de masse qui permet de ne transmettre que les 10 ions correspondant à un rapport masse sur charge voulu au détecteur, en fonction du réglage de sa fréquence.

II.4.2. Lavage du matériel et préparation des échantillons

II.4.2.1. Métaux dissous

Les standards et les échantillons sont préparés dans des tubes en polypropylène de 15 mL (Elkay). La procédure de lavage/rinçage est identique à celle indiquée en II.3.4.1.

II.4.2.2. Métaux particuliers

II.4.2.2.i. Procédure de lavage

Les filtres sont digérés dans des flacons en Téflon-PFA (Savillex) de 30 mL. Les flacons et les bouchons sont nettoyés avant et après chaque digestion. Ils sont d'abord rincés trois fois à l'eau Milli-Q puis 2 mL d'acide nitrique concentré (65%, Suprapur, Merck) y sont ajoutés. Les flacons sont ensuite fermés puis placés dans deux plaques chauffantes (STUART SBH200D/3) pour un cycle de digestion à 105°C pendant 4 heures. Chaque plaque peut contenir 12 flacons. Une fois le cycle terminé, les flacons sont vidés dans un récipient de récupération d'acides puis rincés.

II.4.2.2.ii. Digestion

Après décongélation et séchage des filtres sous hotte à flux laminaire, chaque filtre est placé dans un flacon PFA labellisé – à l'aide d'une pince en téflon – et 4 mL d'acide nitrique à 65% (Suprapur, Merck) sont ajoutés via une dispensette (Yafa & Farmer, 2006). Pour renforcer l'efficacité de l'oxydation des particules et limiter la formation de dioxyde d'azote, 1 mL de peroxyde d'hydrogène (30%, Suprapur, Merck) est ajouté dans chaque flacon. Le cycle de digestion est ensuite lancé comme indiqué ci-dessus. Après 4h, le filtre est entièrement digéré et les particules initialement sur le filtre se retrouvent en solution. Un matériel de référence certifié (MRC : PACS-2, NRCC) est utilisé pour vérifier l'efficacité du processus de digestion, les concentrations en métaux dans le sédiment étant connues. Le sédiment PACS-2 est prélevé dans le port d'Esquimalt (Colombie-Britannique, Canada) et est utilisé pour l'analyse de sédiments marins. Une série de 12 flacons comprend 10 échantillons, un blanc et le PACS-2.

II.4.3. Mesure de la fraction dissoute

II.4.3.1. Préparations des échantillons pour la mesure

L'analyse de la fraction dissoute ($< 0,45$ et $< 0,02$ μm) est effectuée après dilution des échantillons au 1:20 dans une solution d'acide nitrique à 2,5%. Cette étape est indispensable pour éviter toute altération des appareils de mesures, étant donné la force ionique et les concentrations en métaux potentiellement élevées dans ce type d'échantillons. Le premier

passage en ICP-AES permet de mesurer les éléments les plus concentrés et les majeurs (Fe, Mn, Zn et Mg). Après une re-dilution des échantillons trop concentrés (généralement en Fe et Mn), d'autres éléments sont analysés en ICP-MS-HR, en plus de Fe, Mn et Zn : Li, U, V, As, Cd, Pb, Ni, Cu, Ba et Ca. Dans le cas du Fe, Mn et Zn, les résultats obtenus via les deux méthodes de mesure sont ensuite comparés. Le choix entre les deux méthodes dépend de la qualité des droites d'étalonnage et de la répétabilité de la mesure. En général, l'ICP-AES donne de meilleurs résultats pour le Mn tandis que le Fe et le Zn se mesurent mieux en ICP-MS-HR.

II.4.3.2. Préparation des gammes étalons

Deux gammes de standards sont préparées à partir d'une solution d'eau de mer pauvre en métaux (Safe S, Geotraces, 2004) diluée 20 fois dans une solution d'acide nitrique à 2,5%. L'eau de mer Safe S est utilisée pour refléter au mieux la matrice salée des échantillons dissous. La première gamme est enrichie en Fe, Mn et Zn à l'aide de 3 solutions mono-élémentaires (Merck ; 1000 mg.L⁻¹). Elle couvre une plage de concentrations allant de 2 à 5000 µg.L⁻¹ pour le Fe et le Mn et de 0,2 à 500 µg.L⁻¹ pour le Zn. La seconde est enrichie via l'ajout d'une solution multi-élémentaire (AccuStandard; 29 éléments; 10 mg.L⁻¹) et couvre de plus faibles concentrations (0,5 à 100 µg.L⁻¹). Dans le cas du Mg, une gamme de standards spécifiques est préparée en ajoutant des volumes décroissants de l'eau de mer Safe-S ([Mg] = 53,0 mmol.L⁻¹) dans une solution d'acide nitrique à 2,5%.

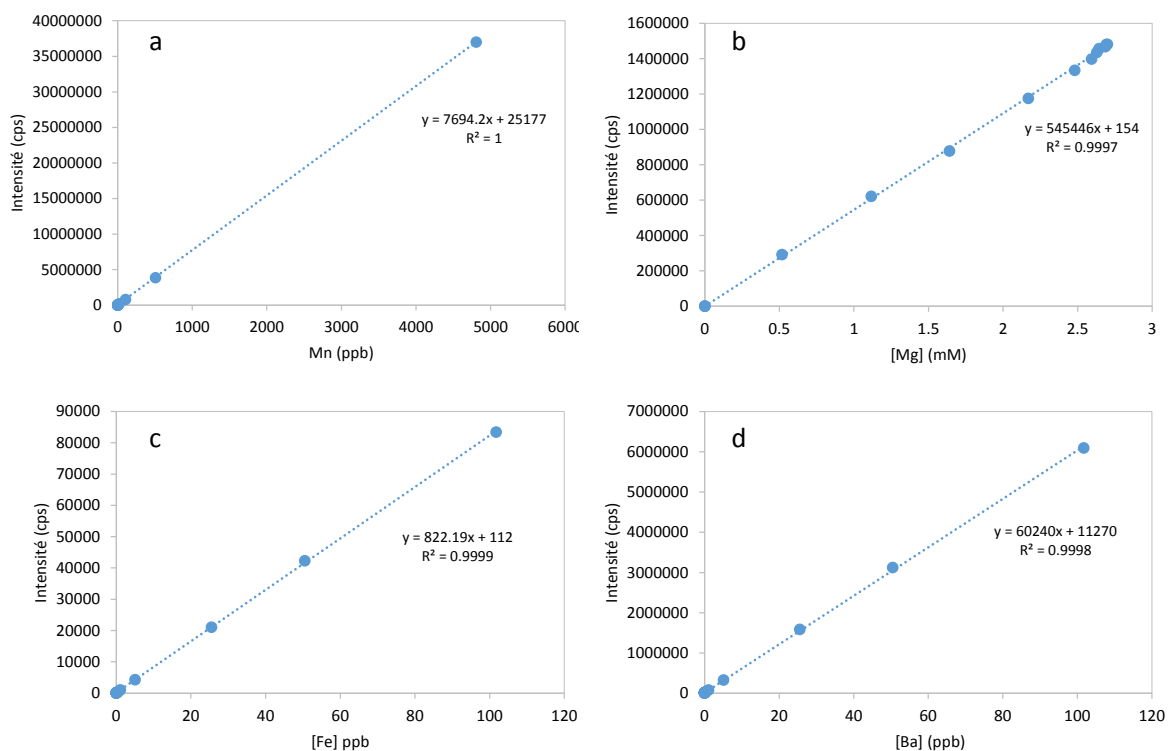


Figure II-14. Droites d'étalonnage externes typiquement obtenues pour les analyses ICP-AES et ICP-MS-HR: a) manganèse ; b) magnésium ; c) fer ; d) baryum.

II.4.3.3. Performance de la méthode

La limite de détection (LD) ainsi que la répétabilité de la méthode pour les différents éléments analysés sont présentées dans le Tableau II-3. La LD a été calculée pour chaque année (3σ divisé par la pente de la droite d'étalonnage, où σ correspond à l'écart-type sur les blancs). Sur les 3 années, aucune variation significative de la LD n'a été constatée. Les valeurs reportées correspondent aux valeurs obtenues les plus élevées. La répétabilité est obtenue via l'analyse consécutive d'un même échantillon ($n = 10$). Trois échantillons ont été mesurés à cet effet. Le pourcentage reporté correspond à la médiane des 3 valeurs obtenues.

Tableau II-3. Performances de la méthode d'analyse des éléments dissous par ICP-MS et ICP-AES (Mg et Mn).

Elément	Mg	Mn	Ba	Pb	U	Li	V	Ca	Fe	Ni	Cu	Cd	Zn	As
unité	mM	μM	μM	μM	μM	μM	μM	μM	μM	μM	μM	μM	μM	μM
LD	0,01	0,90	0,03	0,01	0,02	0,13	0,04	8,4	0,30	0,01	0,03	0,00	0,16	0,12
Répétabilité (%)	4,2	3,1	1,6	3,2	2,9	2,8	4,7	1,8	4,3	3,2	4,2	17	3,5	7,2

II.4.4. Mesure de la fraction particulaire

II.4.4.1. Préparation des échantillons et des gammes étalons

L'analyse de la fraction particulaire est effectuée après dilution des échantillons au 1:20 dans de l'eau Milli-Q (concentration finale en HNO₃ : 2,5%). Les standards sont également préparés dans une solution de concentration finale en HNO₃ de 2,5%. Les standards mesurés en ICP-AES couvrent une gamme de concentrations allant de 0,5 à 5000 µg.L⁻¹ pour le Fe, le Mn et le Zn tandis que ceux mesurés en ICP-MS-HR couvrent des concentrations allant de 0,5 à 150 µg.L⁻¹.

II.4.4.2. Performance de la méthode

La limite de détection (LD) ainsi que la répétabilité de la méthode pour les différents éléments analysés sont présentées dans le Tableau II-4. Le MRC (PACS-2, NRCC) permet de valider le protocole de minéralisation des filtres. Après chaque analyse, le pourcentage de recouvrement est calculé afin de déterminer l'efficacité de la digestion (Tableau II-5). Certains éléments dans le PACS-2 présentent des rendements d'extraction inférieurs à 90% (Mg, Mn, V, Fe) car ils sont généralement liés à des aluminosilicates plus difficilement attaquables par l'acide nitrique concentré.

Tableau II-4. Performances de la méthode d'analyse des éléments particulaires par ICP-MS et ICP-AES (Mg et Mn). Les méthodes de calcul de la LD et de la répétabilité sont identiques à celles effectuées pour les éléments dissous.

Elément	Mg	Mn	Ba	Pb	U	Li	V	Ca	Fe	Ni	Cu	Cd	Zn	As	S	Sr
unité	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM
LD	0,7	0,1	0,07	0,08	0,001	0,3	0,003	0,48	1,1	0,03	0,5	0,001	0,4	0,02	0,47	0,002
Répétabilité (%)	5,2	2,3	3,3	0,4	3,2	8,3	3,4	1,9	0,9	1,1	0,5	13	3,2	30	0,96	2,6

L'utilisation d'acide fluorhydrique HF pourrait améliorer ces rendements mais n'a cependant pas été testée au cours de cette étude. En milieu hydrothermal, les particules sont toutefois majoritairement composées de particules soufrées et d'oxyhydroxydes (Mottl & McConachy, 1990; Breier et al., 2012) relativement bien oxydées lors de ce type de digestion. La fraction aluminosilicatée n'étant que peu représentée dans ce milieu, il ne semble donc pas nécessaire d'ajouter de l'HF dans les échantillons pour obtenir une oxydation totale, évitant ainsi toute prise de risque lors de la digestion. L'utilisation d'eau oxygénée a tout de même permis une

meilleure oxydation des particules et donc un rendement supérieur par rapport à une précédente étude (41% pour le Mn et 72 % pour le Fe) (Aumond, 2013).

Tableau II-5. Concentrations mesurées dans le matériau de référence certifié PACS-2 pour l'année 2014. Les valeurs obtenues en 2012 et 2015 sont similaires.

PACS 2 : Concentrations (mg.kg ⁻¹)			
Elément	Valeurs certifiées	Valeurs moyennes mesurées	Rendement d'extraction moyen (%)
Mg	14700 ± 1300	7524 ± 1188	51 ± 8
Mn	440 ± 19	251 ± 34	57 ± 8
Li	32 ± 2	28 ± 12	88 ± 36
U	3 ^a	2 ± 1	64 ± 20
V	133 ± 5	77 ± 11	58 ± 8
As	26,2 ± 1,5	25 ± 7	94 ± 25
Fe	40900 ± 600	31800 ± 4400	78 ± 11
Zn	364 ± 23	380 ± 55	104 ± 15
Ba	- ^b	658 ± 122	-
Cr	91 ± 5	50 ± 10	56 ± 11
Ni	40 ± 2	38 ± 7	95 ± 17
Pb	183 ± 8	193 ± 29	105 ± 16
Cu	310 ± 12	305 ± 34	98 ± 11

^aIncertitude non disponible

^bValeur de référence non disponible

D'autres MRC de composition similaire aux particules d'origine hydrothermales ont toutefois été analysés en parallèle. Il s'agit de sédiments dont la matrice est riche en sulfures de Fe (WMS-1a, NRCC), en sulfures de Cu (CCu-1c, NRCC) et de Zn (CZn-3, NRCC). Ces sédiments proviennent de roches d'origine volcanique extraites dans 3 mines du Canada (resp. Whitehorse, Yukon ; Lynn Lake, Manitoba et Timmins, Ontario). Le protocole de digestion est identique à celui indiqué en II.4.2.2. Au minimum 6 répliqués de chaque MRC (WMS1-a : 9 ; CCu-1c : 6 ; CZn3 : 6) ont été digérés puis analysés comme indiqué en II.4.4.1.

Dans le cas du Fe, Zn et Cu, les rendements d'extraction obtenus pour les 3 MRC sont tous supérieurs à 80% voire 90% (ex: Tableau II-6). Le Mg présente des rendements d'extraction inférieurs à 50% pour deux des MRC analysés (WMS-1a: 31% (Tableau II-6); CCu-1c: 8% (Tableau II-7) mais ce rendement atteint les 70% pour le CZn-3 (Tableau II-8). La faible quantité (WMS-1a et CCu-1c) voire l'absence de Ba (CZn-3) dans les MRC explique les rendements bas obtenus (WMS-1a: 33% et CCu-1c: 16%).

Tableau II-6. Concentrations mesurées dans le matériau de référence certifié WMS-1a. Les éléments en grisé correspondent aux éléments dont l'importance est la plus grande pour ce travail.

WMS-1a : concentrations (mg.kg ⁻¹)			
Element	Valeurs certifiées	Valeurs moyennes mesurées	Rendement d'extraction moyen (%)
Mn	600 ± 70	331 ± 35	55 ± 6
Fe	454000 ± 6000	373000 ± 18000	82 ± 4
Zn	130 ± 8	109 ± 49	84 ± 38
Cu	13960 ± 210	11752 ± 357	84 ± 3
Mg	3310 ± 220	1032 ± 142	31 ± 4
V	140 ± 21	91 ± 6	65 ± 4
As	31 ± 2.9	29 ± 17	93 ± 55
Ba	70	23 ± 3	33 ± 5
Cr	68 ± 10	43 ± 4	63 ± 6
Ni	30200 ± 700	27108 ± 1027	90 ± 3
Pb	33	15 ± 2	45 ± 6

Tableau II-7. Concentrations mesurées dans le matériau de référence certifié CCu-1c.

Ccu-1c : concentrations (mg.kg ⁻¹)			
Element	Valeurs certifiées	Valeurs moyennes mesurées	Rendement d'extraction moyen (%)
Mn	120 ± 10	108 ± 47	90 ± 39
Fe	293400 ± 2800	250200 ± 4960	85 ± 2
Zn	39900 ± 700	37500 ± 2330	94 ± 6
Cu	256200 ± 500	224400 ± 3160	88 ± 1
Mg	10200 ± 400	827 ± 209	8 ± 2
As	34 ± 6	31 ± 21	91 ± 63
Ba	31	5 ± 6	16 ± 20
Cr	30 ± 8	25 ± 16	85 ± 52
Pb	3400 ± 100	3700 ± 60	109 ± 2

Bien que le PACS-2 présente des résultats satisfaisants quant à la qualité du protocole de digestion, sa composition plutôt éloignée des particules hydrothermales en font un MRC peu adapté pour s'y référer. Les sédiments d'origine volcaniques, en particulier ceux testés ci-dessus (WMS-1a, CCu-1c, CZn-3) semblent mieux adaptés et seront donc utilisés systématiquement lors de prochaines digestions de filtres pour l'analyse de particules hydrothermales.

Tableau II-8. Concentrations mesurées dans le matériau de référence certifié CZn-3.

CZn-3 : concentrations (mg.kg ⁻¹)			
Element	Valeurs certifiées	Valeurs moyennes mesurées	Rendement d'extraction moyen (%)
Mn	96 ± 6	61 ± 9	64 ± 9
Fe	99700 ± 800	88400 ± 4400	89 ± 4
Zn	509200 ± 800	465200 ± 31500	91 ± 6
Cu	6850 ± 80	6161 ± 406	90 ± 6
Mg	510 ± 10	357 ± 173	70 ± 34
As	390 ± 30	322 ± 51	82 ± 13
Cr	6	4 ± 2	69 ± 30
Ni	31 ± 10	24 ± 7	76 ± 23
Pb	1130 ± 30	1193 ± 30	106 ± 3

II.4.5. Dérive du signal

La dérive du signal est estimée à partir d'un standard de concentration intermédiaire (25 ppb) mesuré tous les 3 à 4 échantillons, tout au long de l'analyse (Figure II-15). L'équation de droite entre chaque point de mesure du standard est d'abord déterminée. Un facteur correctif correspondant à une intensité relative du signal par rapport au signal initial est ensuite appliqué aux concentrations mesurées.

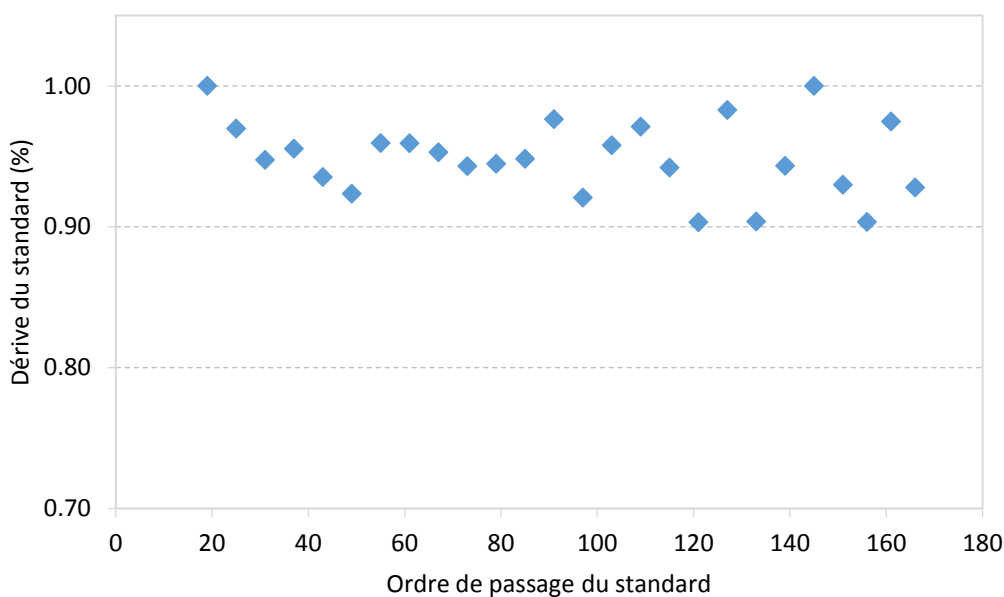


Figure II-15. Dérive du signal pour le Fe.

La Figure II-15 présente une variation relativement faible du signal initial pour le Fe (< 10 %). Dans certains cas, la dérive peut atteindre jusqu'à 20 % du signal initial, d'où la nécessité d'une correction.

II.5. Analyse des capacités complexantes du cuivre par voltampérométrie à redissolution cathodique (CLE–AdCSV)

Les analyses ont été effectuées lors de deux séjours (mai à juillet et octobre à décembre 2016) au « Laboratory for physical chemistry of traces » de l'Institut Ruđer Bošković (Zagreb, Croatie), sous la direction du Dr. Dario Omanović.

Pour la campagne de 2015, 24 échantillons, stockés dans les poches, ont été analysés. Seuls les échantillons empoisonnés à l'azide de sodium NaN_3 ont été mesurés. Les 24 échantillons proviennent des fumeurs Aisics, Y3 et Cypress. Pour l'année 2016, les 17 échantillons empoisonnés et stockés dans les bouteilles en Téflon ont pu être mesurés. L'influence du mode de stockage de l'échantillon et du temps entre le prélèvement et l'analyse sur la spéciation du Cu peut ainsi être étudiée. Ces échantillons proviennent du fumeur Aisics.

II.5.1. Appareillage

Le montage utilisé est un système à 3 électrodes (663 VA Stand, Metrohm) (Figure II-16). L'électrode de travail est une électrode à goutte tombante de mercure (HMDE), l'aire de la goutte étant de $0,25 \text{ mm}^2$. Un fil de platine, assurant le passage du courant, constitue l'électrode auxiliaire. L'électrode de référence, à laquelle les potentiels sont rapportés, est de type $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{UVSW}$. Classiquement la jonction électrolytique entre l'électrode et la solution à mesurer est une solution de KCl ou NaCl saturée diffusant au sein d'un fritté. Ce flux d'électrolyte vers l'échantillon peut être néanmoins minimisé en complétant l'électrode de référence avec une solution de matrice similaire à celle de l'échantillon, à savoir, dans ce cas, de l'eau de mer irradiée (UVSW, $[\text{Cu}] < 1 \text{ nM}$). Ce type de montage empêche le courant de circuler dans l'électrode de référence évitant ainsi toute variation de son potentiel lors de l'analyse.

Les mesures sont effectuées à température ambiante ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) à l'aide d'un potentiostat de type PGSTAT128N ou $\mu\text{Autolab3}$ contrôlé par le logiciel GPES 4.9 (General Purpose Electrochemical System). L'échantillon, dont le volume est systématiquement 10 mL, est contenu dans une cellule de mesure en quartz. La solution est agitée automatiquement durant l'étape de déposition à l'aide d'un agitateur en quartz ou en PTFE à une vitesse de 3000 rpm. Avant chaque analyse, l'échantillon est purgé à l'azote au moins 5 minutes pour éliminer l'oxygène dissous et l'interférence liée à sa présence sur les voltampérogrammes obtenus.

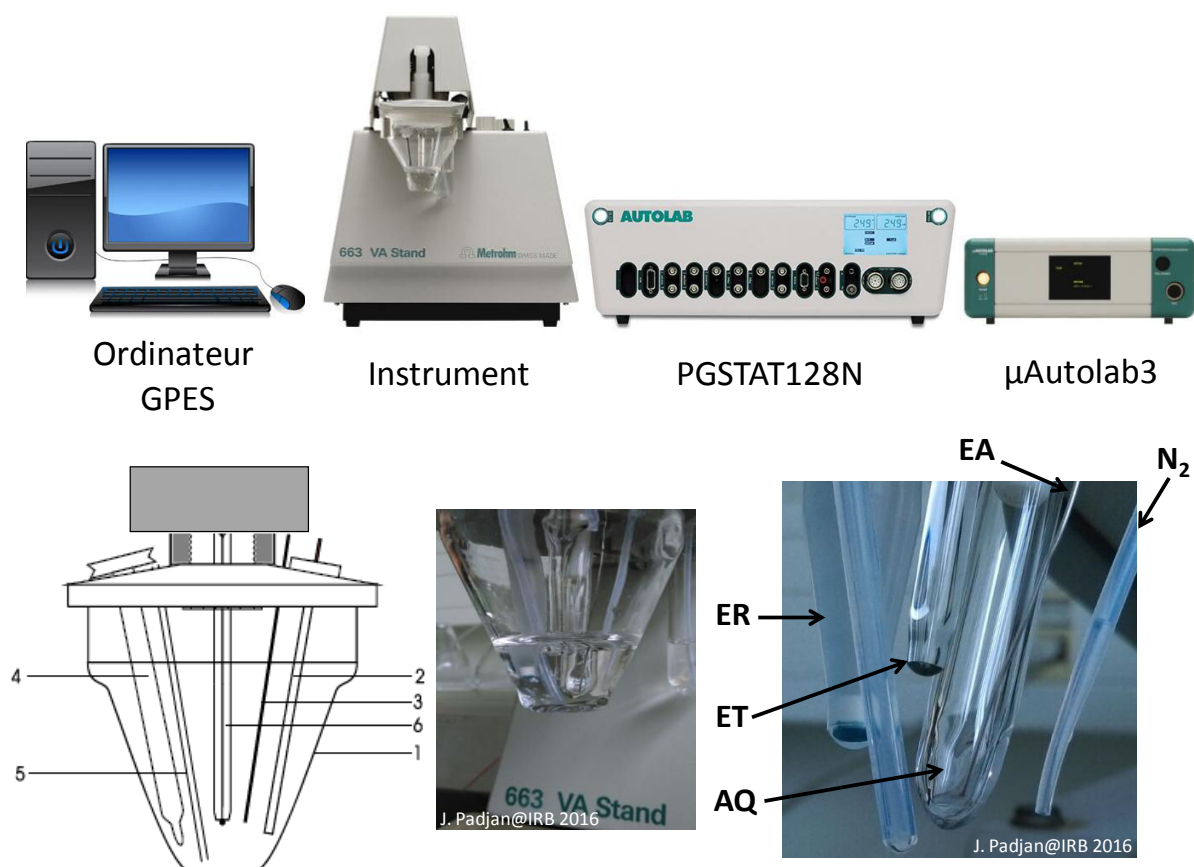


Figure II-16. En haut: Ordinateur équipé du logiciel de pilotage GPES 4.9; système à 3 électrodes 663 VA Stand; potentiostats PGSTAT128N et $\mu\text{Autolab3}$. En bas : Schéma et photo des électrodes dans la cellule de mesure. 1) Cellule en quartz; 2) Arrivée de N_2 (N_2); 3) Electrode auxiliaire (EA); 4) Agitateur en quartz; 5) Electrode de référence (ER); 6) Electrode de travail (ET). Adapté de la thèse d'A.-M. Cindrić (2015).

II.5.2. Flaconnage et procédure de lavage

Le flaconnage utilisé est constitué d'une dizaine de bouteilles de 500 mL et d'une quarantaine de flacons de 30 mL en téflon FEP. Les flacons de 30 mL sont utilisés pour l'irradiation de l'échantillon et pour les titrations. L'ensemble du matériel est d'abord rincé 4 fois à l'eau

Milli-Q (18,2 M Ω , Millipore) puis rempli avec de l'HNO₃ à 10% (analytical reagent grade 65%, Merck) avec quelques gouttes d'éthanol, pendant au minimum 24 h. Le lendemain les flacons sont rigoureusement rincés à l'eau Milli-Q puis stockés avec de l'eau acidifiée à pH 2 (HNO₃ 65%, Suprapur) avant d'être à nouveau rincés pour la préparation des titrations.

II.5.3. Reactifs

Toutes les solutions sont préparées à partir d'eau Milli-Q. Une solution de salicyldoxime (SA) à 0,05 M est préparée par dissolution de 343 mg de SA (98%, Sigma) dans 50 mL d'eau Milli-Q. Une seconde solution de SA à 0,001 M, préparée à partir de la précédente, est ensuite utilisée pour les analyses. Le pH de l'échantillon doit être maintenu à une valeur inférieure à 9. Si le pH dépasse ce seuil, une précipitation d'hydroxydes de Mg et de Ca peut se produire, accompagnée d'un piégeage d'autres métaux tels que le Cu (van den Berg, 1989). Dans le cas des échantillons hydrothermaux (très riches en Fe dissous), l'hydrolyse rapide de Fe(III) constitue également une source potentielle de précipitation d'autres métaux. Pour éviter ces processus, l'échantillon est tamponné avec une solution contenant 1 M d'acide borique (Suprapur, Merck) et 0,35 M d'ammoniaque (> 25%, Fluka). Cette solution est préparée à partir de 6,18 g d'acide borique solide dissous dans 2,62 mL d'ammoniaque et complétée à 100 mL avec de l'eau Milli-Q. Un pH de 8,2 est obtenu en ajoutant 100 μ L de ce tampon dans 10 mL d'échantillon. Les standards de Cu à 10⁻⁷, 10⁻⁶, 10⁻⁵ et 10⁻⁴ M sont préparés à partir d'une solution de Cu à 1000 mg.L⁻¹ (Fluka) et d'eau Milli-Q acidifiée. Une solution de DTPA à 0,25 M est préparée par dissolution de 4,92 g de DTPA (> 98%, Fluka) dans une solution de NaOH à 10% v/v (30%, Suprapur, Merck).

II.5.4. Concentration en Cu total dissous (dCu)

II.5.4.1. Analyse par ICP-MS-HR

Une analyse multi-élémentaire des échantillons dissous (< 0,45 μ m) prélevés en 2015 a également été effectuée par ICP-MS-HR à l'Institut Ruđer Bošković (Element 2, Thermo). Les échantillons ont été dilués 10 fois dans une solution de HNO₃ à 2 % (Suprapur, Merck) enrichie à l'Indium (1 mg.L⁻¹), ce dernier étant utilisé comme standard interne (0,5 mL d'échantillon + 4,45 mL d'HNO₃ à 2 % + 50 μ L d'Indium). Des standards externes multi-élémentaires (24 éléments) ont permis la détermination des teneurs en métaux. Pour les échantillons de 2016, la fraction dissoute inférieure à 0,2 μ m a également été mesurée. Couplée aux analyses ICP

effectuées à Brest, 3 fractions de taille dans le dissous ont ainsi pu être analysées (< 0,02 µm; < 0,2 µm; < 0,45 µm).

II.5.4.2. Analyse par voltampérométrie

Les concentrations en cuivre total dissous (dCu) des échantillons prélevés en 2016 ont été mesurées par differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) (appareillage : µAutolab3). Avant analyse, un volume de chaque échantillon (10 à 20 mL) est irradié (lampe UV, 250 W, high pressure mercury) une nuit à pH 2 (20 à 40 µL de HNO₃ 69 %, Suprapur). Les concentrations en Cu sont déterminées par la méthode des ajouts dosés avec au moins 5 ajouts de standard de Cu. Les paramètres utilisés pour la DPASV sont adaptés de l'étude d'Omanović et al. (2006) et sont présentés dans le Tableau II-9. A la fin de l'étape d'accumulation, un saut de potentiel à -1.3V est effectué pendant 2 secondes pour s'affranchir de la présence de matière organique naturelle potentiellement adsorbée à la goutte de mercure (Louis et al., 2008).

Tableau II-9. Paramètres utilisés pour les mesures en SWAdCSV et DPASV.

Paramètres	DPASV
Temps de purge au N ₂ (s)	300
Potentiel de dépôt (V)	-0,8 ou -1,0
Temps de dépôt (s)	60, 120 ou 180
Saut de potentiel (V)	-1.3
Temps (s)	2
Temps d'équilibrage (s)	5
Potentiel initial (V)	-0,75
Potentiel final (V)	-0,02
Pas (V)	0,00195
Amplitude (V)	0,04005
Durée de l'impulsion (s)	0,04
Période (s)	0,1

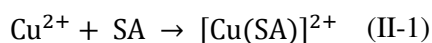
II.5.5. Détermination des capacités complexantes du Cu (CuCC)

La détermination des capacités complexantes du Cu a été effectuée par competitive ligand exchange – adsorptive cathodic stripping voltammetry (CLE – AdCSV) (appareillage PGSTAT128N). L'échantillon n'est ni acidifié, ni irradié avant analyse, de manière à

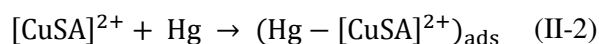
préservé au mieux les ligands organiques et inorganiques naturels en présence et ainsi de ne pas modifier les équilibres de complexation.

II.5.5.1. Principe de la méthode

La méthode consiste à former un complexe stable $[\text{Cu}(\text{SA})_x; x = 1 \text{ ou } 2]$ entre le Cu labile et le SA ajouté en concentration constante puis à ajouter des volumes croissants de Cu pour suivre la compétition entre les ligands naturels et le SA pour le Cu (Campos & van den Berg, 1994). La formation du complexe peut par exemple être représentée par l'équation (II-1):



Après équilibration, le complexe formé atteint l'électrode de travail par diffusion / convection où il est adsorbé à la surface de la goutte de mercure via l'application d'un potentiel défini (II-2). Le complexe est ainsi pré-concentré à la surface de la goutte, avant la mesure (Wang, 2006).



La réduction du complexe adsorbé à l'électrode (étape de dissolution ou stripping) intervient ensuite en effectuant un balayage vers des potentiels plus négatifs. Durant le balayage, l'agitation de la solution est stoppée et le potentiel est scanné soit linéairement soit en effectuant des impulsions pour s'affranchir du courant de charge (non faradique). Les impulsions de potentiel sont généralement effectuées en mode « differential pulse (DP) » ou « square-wave (SW) » (Wang, 2006). Après plusieurs tests effectués, le choix s'est porté sur un balayage cathodique de potentiel en mode SW, le signal obtenu étant mieux défini qu'en mode DP. Le flux d'électrons libérés génère un courant proportionnel au nombre d'électrons et donc à la quantité de CuSA accumulée à l'électrode. Les paramètres utilisés pour la CLE-SWAdCSV sont présentés dans le Tableau II-10.

Tableau II-10. Récapitulatif des paramètres utilisés pour les mesures en CLE-SWAdCSV. Le balayage de potentiel est effectué sur l'ensemble du domaine d'électroactivité du mercure.

Paramètres	SWAdCSV
Temps de purge au N ₂ (s)	300
Potentiel de dépôt (V)	-0,1
Temps de dépôt (s)	30 à 180
Temps d'équilibrage (s)	5
Potentiel initial (V)	0,05
Potentiel final (V)	-1,6
Pas (V)	0,00195
Amplitude (V)	0,01995
Fréquence (Hz)	50

II.5.5.2. Système automatisé

Les titrations ont été réalisées de façon automatique à l'aide du système électrochimique décrit en II.5.1 (agitateur en quartz et potentiostat PGSTAT128N) couplé à un passeur d'échantillon façonné au laboratoire et à un système automatique de pompe à seringue (Cavro XE 1000 et XL 3000 syringe pump) (Figure II-17). Le programme « VoltAA » permet de générer un code incluant le contrôle du passeur d'échantillons (vidage, rinçage et remplissage de la cellule) et la procédure à effectuer durant la mesure (définie préalablement via GPES, Tableau II-10). Le code est directement copié sur GPES sous forme d'un nouveau projet et l'analyse peut être lancée. « VoltAA » permet également la gestion des données notamment via la création de répertoires spécifiques dans les lesquels les voltampérogrammes obtenus pour chaque échantillon sont sauvegardés. Le traitement des voltampérogrammes est réalisé à l'aide du programme ECDSOFT (ElectroChemical Data SOFTware) développé au laboratoire (Omanović & Branica, 1998). Plus d'informations quant à la méthode de traitement via ce logiciel seront indiquées dans le Chapitre V.

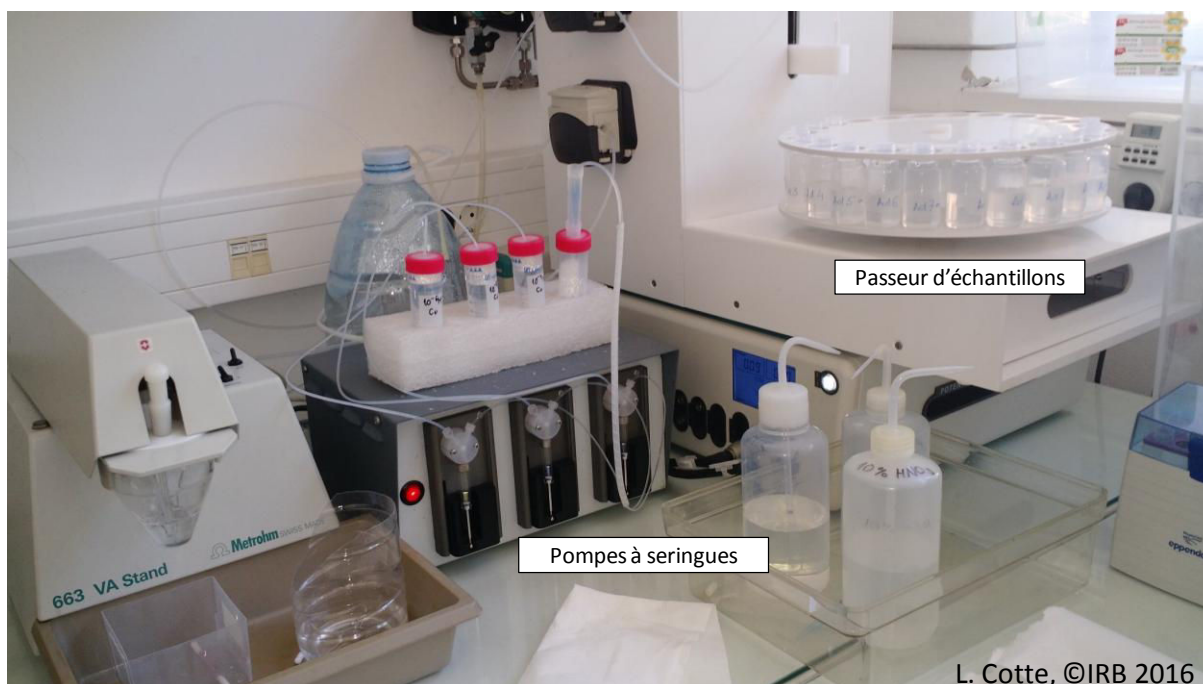


Figure II-17. Système automatisé pour l'analyse des capacités complexantes du Cu. Le passeur d'échantillons permet de remplir et de vider la cellule avec rinçage entre chaque échantillon. L'ensemble du système est contrôlé par GPES 4.9.

II.5.5.3. Préparation des titrations

La titration pour un échantillon est préparée sous hotte à flux laminaire dans une bouteille propre en téflon FEP de 500 mL puis dans 15 flacons propres en téflon FEP de 30 mL. Les 15 flacons, numérotés de 0 à 14, sont utilisés pour un seul échantillon. Un seizième flacon est également utilisé pour le blanc. Le système automatisé permettant de rincer la cellule entre chaque échantillon, 20 mL sont nécessaires dans chaque flacon (10 mL pour le rinçage et 10 mL pour la mesure). Au total 300 mL d'échantillon sont nécessaires. Les volumes disponibles étant relativement restreints, les échantillons ont été dilués au maximum 10 fois avec de l'eau de mer irradiée (UVSW). Ceci a permis de répéter l'analyse lorsque cela était nécessaire. Un volume de 30 mL de l'échantillon est transféré dans la bouteille FEP de 500 mL. Le pH est ensuite ajusté à environ $8,2 \pm 0,2$ via l'ajout de 3 mL de tampon Borate à 1 M ($[B]_f = 0,01$ M) avant l'ajout de 1,2 mL de SA à 10^{-3} M ($[SA]_f = 4$ μ M). De l'eau de mer irradiée est finalement ajoutée pour compléter le volume jusqu'à 300 mL ($V_{UVSW} = 265,8$ mL). Après agitation, 20 mL du mélange sont distribués dans chacun des 15 flacons et 14 additions croissantes de Cu variant de 0 à 200 ou 300 nM ($[Cu]_T$) sont effectuées (1 addition par flacon). Le flacon 0 est laissé tel quel pour l'analyse et contient uniquement le TdCu naturellement présent déterminé comme indiqué en II.5.4.2.

Les additions de Cu suivent une distribution logarithmique, c'est-à-dire des incréments similaires en $\log[\text{Cu}]_T$. Le mode logarithmique est préféré au mode linéaire car il couvre une large gamme de concentrations en métal tout en garantissant un nombre de points suffisant pour la détermination de plus d'une classe de ligand (Garnier et al., 2004a; b). Le programme « Calc_Log_Conc », également développé au laboratoire, permet de définir la séquence des additions logarithmiques de Cu. Pour ce faire, le volume initial de l'échantillon dans la cellule, la concentration initiale en TdCu de l'échantillon, le nombre d'additions, la concentration maximale de Cu ajoutée, et la concentration des standards de Cu utilisés doivent être paramétrés. Le programme distribue alors automatiquement les additions à l'échelle logarithmique. Ces additions peuvent être effectuées manuellement ou automatiquement via l'utilisation du système de seringues à disposition. Le blanc est préparé directement dans le flacon de 30 mL avec 20 mL d'eau de mer irradiée à laquelle sont ajoutés 0,01 M de tampon borate et 4 μM de SA. Le tout est laissé à équilibrer une nuit (ou 8 h minimum) et les analyses sont effectuées le lendemain. Chaque mesure est répétée 5 fois pour évaluer la répétabilité du signal. En général, les 4 derniers signaux ont été utilisés pour la construction de la courbe de titration finale. L'utilisation d'un système automatisé est avantageuse car rend possible l'analyse de 3 échantillons par jour (3 titrations) et évite de lever/abaisser les électrodes lors du changement entre deux flacons. Les perturbations au niveau de la répétabilité du signal mesuré sont donc minimisées.

II.5.5.4. Performances de la méthode

– Répétabilité

La répétabilité a été évaluée pour chaque échantillon en prenant en compte les 5 mesures du flacon 14 correspondant à la dernière addition de Cu. Pour toutes les mesures effectuées, la valeur calculée (écart-type / moyenne) n'excède pas les 2 % en moyenne, avec un minimum de 0,7 % et un maximum de 4 %.

– Limite de détection

L'AdCSV autorise la détection de métaux à l'état de traces, notamment grâce à l'étape de pré-concentration du complexe ligand-métal. La limite de détection (LD) est très basse et peut varier entre 10^{-10} et 10^{-11} M (Wang, 2006). Pour cette étude, la LD, correspondant à 3 fois l'écart-type sur le signal des blancs UVSW ($n = 5$) divisé par la pente de la droite des ajouts dosés, est de 0,2 nM pour un temps de dépôt de 60 secondes. Cette valeur concorde avec la

LD de 0,1 nM précédemment obtenue dans la littérature pour le même temps de déposition (Campos & van den Berg, 1994).

II.5.6. Mesure du Carbone Organique Dissous

Le carbone organique dissous (COD) a été mesuré à l'aide de l'analyseur Model TOC-5000 System (Shimadzu). Les échantillons sont placés dans des tubes en verre préalablement lavés avec HNO₃ 10% (analytical reagent grade 65%, Merck), rincés à l'eau Milli-Q et calcinés à 450°C pendant 4 h pour éliminer toute trace de carbone. Le carbone inorganique dissous (CID) est éliminé de la solution par acidification de l'échantillon avec une solution de HCl à 2% à pH 2-3 suivi d'un bullage sous air comprimé pendant 10 min. Après injection directe de l'échantillon dans le four, le COD est mesuré par combustion catalytique (Pt) à haute température (680°C) (Benner & Strom, 1993). Le CO₂ formé est mesuré via un détecteur infrarouge non-dispersif (NDIR). La calibration est réalisée à l'aide de standards d'hydrogénophthalate de potassium (C₈H₅KO₄). Chaque échantillon est analysé en triplicat. La déviation standard de la mesure est de l'ordre de 0,01 mg.L⁻¹ et la limite de détection de 0,1 mg.L⁻¹.

II.6. Conclusion

L'étude de tels écosystèmes impose une méthodologie rigoureuse, et ce dès le prélèvement de l'échantillon. Le mélange fluide hydrothermal-eau de mer n'étant pas à l'état d'équilibre au moment du pompage, l'échantillon possède toujours des espèces chimiques réactives susceptibles d'évoluer après le prélèvement (ex: oxydation de certaines espèces chimiques). Depuis 2012, chaque campagne a permis de perfectionner la procédure de prélèvement et d'apporter de nouveaux questionnements méthodologiques, notamment sur le protocole de conservation des échantillons. Ces perfectionnements constants ont permis d'améliorer la qualité des résultats obtenus et notamment d'imposer la filtration *in situ* comme indispensable pour minimiser les modifications chimiques post-prélèvement de l'échantillon.

**Chapitre III. Perfectionnement
méthodologique : Comparaison des
méthodes de filtration *in situ* et *ex situ*
pour la détermination des métaux dissous
et particulaires en milieu hydrothermal
profond**

Contexte de l'étude

Déterminer la spéciation chimique d'un métal d'origine hydrothermale nécessite l'analyse d'échantillons représentatifs de cet environnement atypique (temps de résidence faible, zone de transition oxygène – anoxygène et forts gradients de température et de pression), c'est-à-dire des échantillons au plus près des conditions *in situ*. Depuis plus de vingt ans, la communauté scientifique admet que la remontée d'un échantillon de fluide hydrothermal en surface peut entraîner des changements de phase pour certains éléments, les variations de température et l'apport potentiel d'oxygène lors de cette étape impliquant des réactions de précipitation ou de redissolution au sein de l'échantillon prélevé. Filtrer les échantillons directement au fond (i.e. filtration *in situ*) est alors progressivement devenu une solution pour limiter ces perturbations (Sarradin et al., 2008; Breier et al., 2009, 2014). La filtration *in situ* reste cependant techniquement difficile à mettre en œuvre dans de tels environnements, contraignant une majorité de scientifiques à la pratique de méthodes de filtration post-prélèvement (i.e. filtration *ex situ*), sans que le biais potentiellement induit sur la composition chimique des échantillons ne soit quantifié (Von Damm et al., 1985; Sander et al., 2007; Bennett et al., 2008; Sarradin et al., 2009; Yücel et al., 2011; Gartman et al., 2014). La méthodologie de prélèvement employée n'est donc pas aussi rigoureuse que dans les eaux de surface et ne garantit pas l'obtention d'échantillons représentatifs des conditions *in situ*. Nos travaux ont eu pour objectif de quantifier le biais induit par la filtration *ex situ* sur la partition (dissous-particulaire) originelle des espèces chimiques et ainsi de déterminer quelles espèces nécessitent ou non une filtration *in situ* pour être fidèlement mesurées.

Principaux résultats

Cette étude a été menée pour évaluer le biais induit par deux méthodes de filtration *ex situ* (à bord et après congélation) sur les concentrations dissoutes et particulaires de 12 éléments (Mg, Li, Mn, U, V, As, Ba, Fe, Zn, Cd, Pb et Cu), en considérant la filtration *in situ* comme méthode de référence. Les échantillons ont été prélevés lors de la campagne MoMARSAT 2012. Trois méthodes de filtration (0,45 µm) ont été réalisées sur chaque échantillon (*in situ*, à bord et après congélation).

Lorsque les méthodes de filtration *ex situ* sont employées, une diminution des concentrations dans la phase dissoute, compensée par une surestimation des concentrations dans la phase particulaire est clairement observée, et ce pour la quasi-totalité des éléments étudiés. La

filtration après congélation, bien que rarement utilisée, est sans aucun doute à proscrire, tant les modifications physico-chimiques qu'elle engendre sont importantes. Cette méthode a en fait servi d'exemple des perturbations extrêmes que pouvait occasionner la congélation avant la filtration et un temps d'attente trop long entre prélèvement et filtration. La filtration à bord, largement utilisée, peut être satisfaisante pour certains éléments. Les phases dissoute et particulaire de Mn, Mg, Li, et U sont en effet convenablement mesurées, la sous-estimation de la phase dissoute ne dépassant pas 3%. En revanche, pour les autres éléments (V, As, Fe, Zn, Ba, Cd, Pb et Cu), la filtration à bord n'est pas adaptée et, dans le cas du Zn, peut engendrer des sous-estimations de plus de 90% de la phase dissoute. Par conséquent, la filtration *in situ* est cruciale pour une mesure plus précise des concentrations dissoutes et particulaires de ces éléments.

Les résultats obtenus ont fait l'objet d'un article publié dans le journal « Deep-Sea Research part. I » en septembre 2015. L'ensemble de ce travail est présenté ci-après.

A comparison of *in situ* vs. *ex situ* filtration methods on the assessment of dissolved and particulate metals at hydrothermal vents

Laura Cotte^{a, b, c}, Matthieu Waeles^{a, b}, Benoît Pernet-Coudrier^{a, b}, Pierre-Marie Sarradin^c, Cécile Cathalot^d, Ricardo D. Riso^{a, b}

^aUniversité Européenne de Bretagne, Brest, France ; ^bUniversité de Bretagne Occidentale, IUEM, LEMAR, UMR-CNRS 6539, groupe Chimie Marine, place Nicolas Copernic, 29280 Plouzané, France ; ^cIFREMER centre de Brest, Laboratoire Environnement Profond (LEP/DEEP/REM), ZI de la Pointe du Diable, CS 10070, 29280 Plouzané, France ; ^dIFREMER centre de Brest, Laboratoire de Géochimie et Métallogénie (LGM/GM/REM), ZI de la Pointe du Diable, CS 10070, 29280 Plouzané, France. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr.2015.09.005>

Abstract

The objective of this study was to assess the impact of the filtration method (*in situ* vs. *ex situ*) on the dissolved/particulate partitioning of 12 elements in hydrothermal samples collected from the Lucky Strike vent field (Mid-Atlantic Ridge; MAR). To do so, dissolved (< 0.45 µm) and particulate Mg, Li, Mn, U, V, As, Ba, Fe, Zn, Cd, Pb and Cu were measured using different techniques (HR-ICP-MS, ICP-AES and CCSA). Using *in situ* filtration as a baseline, we showed that *ex situ* filtration (on-board and on shore after freezing) resulted in an underestimation of the dissolved pool, which was counterbalanced by an overestimation of the particulate pool for almost all the elements studied. We also showed that on-board filtration was acceptable for the assessment of dissolved and particulate Mn, Mg, Li and U for which the measurement bias for the dissolved fraction did not exceed 3%. However, *in situ* filtration appeared necessary for the accurate assessment of the dissolved and particulate concentrations of V, As, Fe, Zn, Ba, Cd, Pb and Cu. In the case of Fe, on-board filtration underestimated the dissolved pool by up to 96%. Laboratory filtration (after freezing) resulted in a large bias in the dissolved and particulate concentrations, unambiguously discounting this filtration method for deep-sea chemical speciation studies. We discuss our results in light of the precipitation processes that can potentially affect the accuracy of *ex situ* filtration methods.

Keywords: metal; hydrothermal vent; dissolved; particulate; filtration method

III.1. Introduction

Assessing the behavior of trace metals is essential for understanding the link between metal composition and the distribution of deep-sea hydrothermal fauna (Sarradin et al., 2008). Some studies have suggested that local biological assemblages are partly controlled by geochemical conditions, including trace metal speciation along the hydrothermal fluid-seawater mixing gradient (Shank et al., 1998; Luther et al., 2001). The hydrothermal mixing gradient can be schematically split up into three areas: the "anoxic zone" (hot fluid), the "mixing zone", characterized by steep chemical gradients (Johnson et al., 1986; Le Bris et al., 2003) when hot, reduced hydrothermal fluid mixes with cold, oxidized seawater, and the "oxic zone" (cold seawater).

Substantial efforts have been devoted to understanding the physico-chemical behavior of metal in these different areas. Previous studies assessing the dissolved metal input from hydrothermal vents have focused on the non-buoyant plume (Bennett et al., 2008), whereas others have evaluated total dissolvable metal levels in endmember hydrothermal fluids (Charlou et al., 2000). Still other studies have considered the chemical composition of particles (Feely et al., 1994; German et al., 2002) and their kinetics of formation (Rudnicki & Elderfield, 1993), focusing on the buoyant and/or the non-buoyant plume of high-temperature black smokers. In the mixing zone, secondary reactions of complexation between dissolved metal and organic/inorganic metal-binding ligands may influence the chemical speciation of metal, and compete with sulfide precipitation (Sander et al., 2007; Toner et al., 2009; Yücel et al., 2011; Hawkes et al., 2013b), potentially increasing the dissolved metal flux in the deep ocean (Sander & Koschinsky, 2011).

Metal behavior in the mixing zone is still poorly documented despite its significant impact on metal speciation, and data are still lacking in this specific environment (Von Damm et al., 1985; Field & Sherrell, 2000; Kádár et al., 2005; Sander et al., 2007; Sarradin et al., 2008, 2009). Data from the mixing zone show substantial variability, likely exacerbated by inappropriate sampling methods and an insufficient number of samples for this study area (Kádár et al., 2005). Despite remarkable improvement in the technical means for deep-sea exploration and research over the past 20 years, most scientists perform on-board filtration (typically 0.45 μm) after retrieval of deep-sea samples (Von Damm et al., 1985; Sander et al., 2007; Bennett et al., 2008; Sarradin et al., 2009; Yücel et al., 2011), despite being aware of

the potential alteration of the chemical speciation due to dramatic changes in temperature and pressure and/or chemical equilibrium.

Commonly used in surface-water sampling (Gimpel et al., 2003), *in situ* filtration can reduce this chemical alteration, potentially caused by precipitation and/or adsorption of some dissolved elements. Obviously, direct *in situ* measurements would provide the best representative data of the fluid chemistry in deep sea environment (Chin et al., 1994; Luther et al., 2001; Vuillemin et al., 2009), but only a few trace metals can be measured this way. Hence, there is an urgent need to evaluate the fractionation biases of *in situ* vs. *ex situ* filtration methods and to quantify these biases for various elements.

Several specialized samplers have been designed and employed in hydrothermal vents to collect dissolved and particulate samples for *in situ* filtration for various types of analyses (Huber et al., 2003; Taylor et al., 2006; Preston et al., 2011; Ussler et al., 2013), including the analysis of dissolved and particulate Fe (Kádár et al., 2005; Sarradin et al., 2008; Breier et al., 2009, 2014). However, there have been no comparison of results between *in situ* and *ex situ* sample processing methods.

Here, we provide new data from the hydrothermal mixing zone to evaluate the impact of the filtration method (*in situ* vs. *ex situ*) on the dissolved-particulate partitioning of 12 elements (Mg, Li, Mn, U, V, As, Ba, Fe, Zn, Cd, Pb and Cu). Kádár et al. (2005) also explored this comparative approach, but did not quantitatively assess the particulate phase because only sweeping electronic microscopy was used to determine the chemical composition of particles. Furthermore, the alteration of the dissolved phase due to *ex situ* filtration was not estimated. Our first objective was to quantify the biases in the assessment of the dissolved and particulate phases potentially induced by *ex situ* filtration methods using *in situ* filtration as a baseline. For each studied metal, we then determined whether it is imperative to filter fluids *in situ* or whether *ex situ* filtration can be acceptable. Our data could guide future studies by indicating the bias introduced by *ex situ* filtration on the chemical speciation of metals.

III.2. Materials and methods

III.2.1. Study area

This study was conducted during the MoMARSAT 2012 cruise, on the French oceanographic research vessel *Thalassa* with the ROV Victor 6000. The cruise focused on deep-sea EMSO-Azores observatory maintenance (SEAMON E/W, Tempo and BOREL buoy) located within the Lucky Strike hydrothermal field, on the Mid-Atlantic Ridge (MAR) (37°17'N) (Colaço et al., 2011). In the Lucky Strike field, vent sites are distributed around a lava lake at depths of between 1650 and 1750 m (Fouquet et al., 1995). The maximum temperature recorded for the endmember fluid at this location is 324°C (Charlou et al., 2000). Water samples were collected on a vent close to the hydrothermal edifice Tour Eiffel (37°17.29'N, 32°16.45'W). Samples were a colorless mixture of mid-temperature fluid (~70°C) and cold seawater, the first part of the mixing likely occurring in subsurface, within the permeable shallow crust. As described in Barreyre et al. (2014a), this kind of discharge is akin to an intermediate-temperature outflow regime.

III.2.2. Sampling and filtration

All water samples were collected along the hydrothermal fluid-seawater mixing gradient with the PEPITO sampler implemented on the ROV Victor 6000 (Sarradin et al., 2007). This sampling device can sample down to 6000 m depth and was fitted with blood bags (PVC/DEHP, Terumo, sterile treated by ethylene oxide, 1BDT200BM). Prior to use, all equipment used for sampling and filtration was rigorously washed three times with diluted hydrochloric acid (pH 2, Suprapur, Merck) and then thoroughly rinsed three times with ultrapure water (Milli-Q element system). Filters were treated as above, but left overnight in diluted hydrochloric acid before the ultrapure water rinse. Each sampling was performed by pumping water into a bag using an acid-cleaned (pH 2, HCl Suprapur, Merck) titanium-Tygon inlet coupled to the ROV temperature probe. Immediately after recovery of the ROV, samples were processed in the chemical lab on board the oceanographic vessel (clean lab, P 100 000; ISO8) and pH was measured on a subsample using a Metrohm pH-meter. Measurements were carried out after daily calibration with NBS buffers (pH 4 and 7) at 25°C. For this study, 17 samples were obtained from two ROV dives (sample list in Table 1). Eight of them were filtered *in situ* (IS samples), whereas the nine others, collected as close as

possible to the IS samples, were dedicated to on-board filtration (OB samples) and, after freezing at -20°C , to filtration in the laboratory on shore (LF samples). The OB samples were filtered in a clean room within 2 h of recovery. Laboratory filtration was performed back on shore 18 months later; LF samples were filtered and acidified at pH 2 (HNO_3 65%, Suprapur, Merck) within 2 h of defrosting. Blood bags were homogenized before carrying out the *ex situ* filtration methods. On-board and laboratory filtration methods were performed under gentle vacuum (< 5 psi) using pre-washed mixed cellulose ester filters ($0.45\ \mu\text{m}$, d 47 mm, HATF, Millipore). The filtered volumes varied among samples, ranging from 60 to 1200 mL. Blanks were prepared on board by pumping ultrapure water into a dedicated bag using the acid-cleaned titanium-Tygon inlet. Filtration blanks were also run in the laboratory. Aliquots and filters were stored in 500 mL Nalgene HDPE bottles and polystyrene petri-slides (Millipore), respectively. HDPE bottles and petri-slides were previously washed with diluted nitric acid (2.5%, Suprapur, Merck) overnight and then thoroughly rinsed with ultrapure water. Petri-slides were dried under a laminar flow hood.

III.2.3. Analysis of the dissolved fraction

Concentrations of Mn, Li, U, V, As, Ba, Fe and Zn were assessed by high-resolution inductively coupled plasma/mass spectrometry (HR-ICP-MS, Element 2, ThermoFisher, operating at the Pôle Spectrométrie Océan (PSO), Brest). Standards and samples were prepared in 15 mL polypropylene tubes (Elkay), which were pre-cleaned using the same protocol as for the HDPE bottles. The analysis of the dissolved fraction was performed after dilution of the samples in a 2.5% nitric acid solution (dilution factor: 20). Standards of dissolved elements were carried out in a solution of seawater depleted of trace metals (Safe-S, Geotraces reference sample, 2004), and diluted 20-fold in a 2.5% nitric acid solution to match the saline matrix of the dissolved samples. These standards were then spiked with a multi-element solution (AccuStandard; 29 elements; $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Measurement of Mg concentration was performed using inductively coupled plasma/atomic emission spectrometry (ICP-AES, Ultima 2, Horiba Jobin Yvon, at the PSO in Brest) and specific standards were prepared by diluting decreasing volumes of the Safe-S seawater ($[\text{Mg}] = 53.0\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) in a 2.5% nitric acid solution. Aliquots of acidified seawater (pH2, HCl Suprapur, Merck) were used for the measurement of dissolved Cd, Pb and Cu by constant current stripping analysis (CCSA) with a mercury film electrode (Riso et al., 1997). To check the accuracy of the

method, certified seawater (CRM-CASS 4) was analyzed. The detection limits were determined by three standard deviations of the blank and summarized in Table III-2. In our samples, the dissolved elements were generally well above the limit of detection (LOD) (Mn, Li, U, V, As, Ba, Cd and Pb) except for Cu, Fe and Zn because some samples were collected close to the marine endmember of the gradient and displayed very low concentrations. For ICP-MS measurements, signal drift was assessed and corrected using a standard bracketing approach (one standard every five samples). Blanks were negligible when compared to the dissolved concentrations because they were below the LOD for all the studied elements. Dissolved elements were determined with a precision generally better than 0.5% (Mg), 2.5% (Mn), 4% (Li, U, Ba) or 5% (V). Cd, Pb and Cu levels were assessed with a precision generally better than 4, 3 and 8%, respectively. Due to their low concentrations, Fe, Zn and As had measurement precisions of 18%, 15% and 27%, respectively.

III.2.4. Analysis of the particulate fraction

Particulate elemental concentrations were assessed by HR-ICP-MS (Element 2, ThermoFisher, operating at the PSO, Brest). The particulate fraction was available after digestion of the entire filter in 4 mL of nitric acid (65%, Suprapur, Merck) and 1 mL of hydrogen peroxide (30%, Suprapur, Merck), by heating to 105°C for 4 h. This acid digestion procedure provides concentrations similar to those of the total digestion method (HNO₃/HF), except for Al (Yafa & Farmer, 2006). The use of HF is generally recommended to completely solubilize elements present in resistant minerals, such as aluminosilicates. As hydrothermal particles are mostly made up of soluble sulfide and oxide minerals (Mottl & McConachy, 1990; Breier et al., 2012) that are relatively well digested with the acid digestion procedure, we did not use HF. Instead, hydrogen peroxide was added to provide better oxidization of particles and to limit the formation of nitrogen dioxide. The evaporation loss during the digestion was checked using the gravimetric method. Certified reference material (PACS-2, NRCC) was used to check digestion efficiency. Concentrations, recoveries and uncertainties obtained for the PACS-2 samples are summarized in Table III-1. The percentage of recovery was generally high for As, Fe, Zn, Cd, Pb and Cu (> 70%), indicating an almost complete digestion of particles. The remaining elements showed a lower extraction efficiency (> 50%) because they were probably bound to more resistant minerals such as aluminosilicates. Given that the amount of aluminosilicates was probably limited in our

hydrothermal samples, the digestion procedure that we used should be sufficient to correctly solubilize the elements.

Table III-1. Results of elemental determination in the certified reference material PACS-2.

Concentrations (mg.kg ⁻¹)			
Element	Certified values	Measured values (mean)	% of recovery (mean)
Mg	14700 ± 1300	9294 ± 424	63 ± 3
Mn	440 ± 19	227 ± 5	52 ± 1
Li	32.2 ± 2.0	21.9 ± 0.8	68 ± 2
U	3 ^a	2.0 ± 0.1	52 ± 2
V	133 ± 5	69 ± 2	52 ± 1
As	26.2 ± 1.5	22.6 ± 1.4	86 ± 5
Fe	40900 ± 600	28865 ± 1663	71 ± 4
Zn	364 ± 23	338 ± 16	93 ± 4
Ba	- ^b	599 ± 37	- ^b
Cd	2.11 ± 0.15	2.10 ± 0.20	99 ± 10
Pb	183 ± 8	172 ± 9	94 ± 5
Cu	310 ± 12	305 ± 33	98 ± 11

^a Uncertainty not provided

^b Not available

Filter blanks did not significantly affect the measurements of particulate concentrations after digestion, in agreement with the trace metal blanks previously conducted by Planquette and Sherell (2012) on this filter membrane. The analysis of the particulate fraction was performed after a 1:20 dilution of the digested samples in ultrapure water (final concentration: 2.5 % nitric acid). The particulate standards were prepared from the aforementioned multi-element stock solution in a 2.5% nitric acid solution. From filtration to the ICP analysis, the analytical error calculated on PACS-2 was generally better than 10%.

III.3. Results

III.3.1. Characterization of the sampled mixing zone

The total Mn (Mn_T , equal to the sum of dissolved Mn (Mn_d) and particulate Mn (Mn_p)) concentration was used as the mixing indicator. Total Mn concentrations ranged from 0.02 to 16.08 μM (seawater: ~ 0.5 nM at 1700 m depth; Yeats et al., 1992). Based on the conservative mixing behavior of Mn (James & Elderfield, 1996), the proportion of hydrothermal fluid in the sampled area can be estimated from the concentration of Mn in the hydrothermal endmember fluid at the same site (289 μM ; Charlou et al., 2000). Hence, our samples covered some of the mixing zone, where the hydrothermal fluid contribution amounted to approximately 0.01% to 6%. Temperature was in the range of 4 to 64°C, with median values below 50°C. The organization of samples according to increasing Mn_T values clearly shows greater variability in temperature in Mn-rich samples (Figure III-1). This higher variability may be due to the greater fraction of hot hydrothermal fluid captured during sampling, possibly enhanced by turbulent mixing with seawater. The dissolved and particulate concentrations measured in all samples (IS, OB and LF) are listed in Table III-2. The dissolved/particulate partitioning of all the elements as a function of Mn_T are shown in Figure III-2.

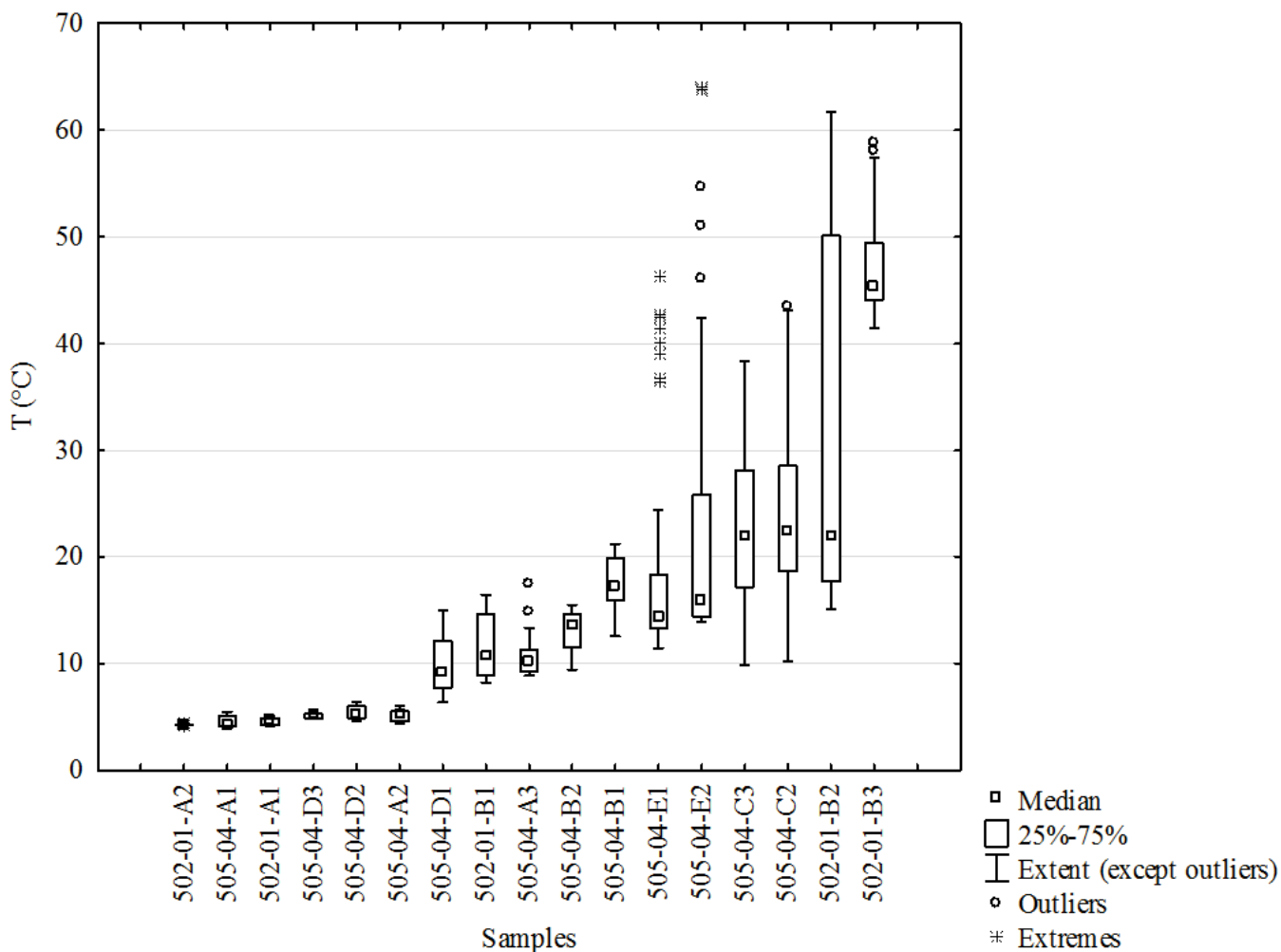


Figure III-1. Ranges of temperature recorded during the 3 minutes of each sampling performed in the study area. Samples are classified by ascending order of Mn_T concentrations. Sample name includes the number of the dive (e.g. 502-01) and the number of the blood bag used for sampling (e.g. A2).

III.3.2. Concentration changes after ex situ filtration

Four different groups of elements were discerned according to the predominance of the dissolved or the particulate pools and the degree of physicochemical changes caused by *ex situ* filtration. The first group includes Mn, Mg and Li because their dissolved concentrations dominated their particulate concentrations regardless of the filtration method and were the least affected by *ex situ* filtration. U, V and As were grouped together because they showed similar levels of concentrations, with a predominance of the dissolved pool and similar patterns of changes caused by *ex situ* filtration. The third group clusters Fe, Zn and Ba which generally showed a predominance of the dissolved pool under *in situ* conditions and great

variability of their dissolved/particulate partitioning after *ex situ* filtration. The last group includes Cd, Pb and Cu which were mostly found in the particulate phase regardless of the filtration method used. Results obtained for each group are presented in the next four sections.

III.3.3. Mn, Mg and Li

The *in situ* concentrations of dissolved Mn ranged from 0.12 to 14.12 μM . Similar dissolved levels were measured after on-board and laboratory filtration, ranging from 0.02 to 16.08 μM and from 0.12 to 15.45 μM , respectively (Table 1). Particulate concentrations generally remained below 0.02 μM (LOD) when performing *in situ* and on-board filtration, except for the sample 505-04-E2-OB whose particulate Mn was three times greater than the LOD. However, most samples filtered after freezing (6/9) showed particulate concentrations that were 2 to 45 times greater than the LOD (Table 1). The increase in the particulate pool observed should therefore be offset by a decrease in the dissolved concentrations, with the total metal concentrations remaining constant. The underestimation of the dissolved pool was clearly observed when plotting the dissolved/particulate partitioning of Mn, especially after freezing (Fig. 2). Compared with *in situ* conditions in which dissolved Mn accounted for more than 99% of total Mn, the contribution of dissolved Mn was lower after on-board filtration, being decreased by of 0.0 to 3.0%. In samples filtered after freezing, the contribution of dissolved Mn was underestimated by 0.0 to 7.0%.

The *in situ* concentrations of dissolved Mg ranged from 46.7 to 50.6 mM and similar levels were measured with the other filtration methods (Table 1). The *in situ* concentrations of particulate Mg ranged from 21 to 42 μM . Although similar concentrations were found with on-board filtration (26 to 56 μM), particulate concentrations of Mg were clearly higher after laboratory filtration (33 to 205 μM).

The *in situ* concentrations of dissolved Li ranged from 24.8 to 41.5 μM (Table 1). As for dissolved Mg, similar levels were found with on-board and laboratory filtration methods, ranging from 26.7 to 46.3 μM and from 26.7 to 45.2 μM , respectively. Particulate concentrations of Li were generally below the LOD except for five samples filtered in the laboratory, which were up to five times greater than the LOD.

The dissolved/particulate partitioning of Mg and Li generally changed little with the *ex situ* filtration methods (Fig. 2). Compared to *in situ* conditions in which dissolved Mg and Li accounted for more than 99.9% of total Mg and Li, the contribution of dissolved Mg and Li after on-board filtration was underestimated by only 0.0 to 0.1% and 0.0 to 0.5%, respectively. After freezing, the underestimation increased up to 0.3% and 4.0% for dissolved Mg and Li, respectively.

III.3.4. U, V and As

The *in situ* concentrations of dissolved U, V and As ranged from 0.010 to 0.014 μM , 0.025 to 0.031 μM and 0.03 to 0.04 μM , respectively (Table 1). Very similar concentrations were obtained after on-board or laboratory filtration, indicating limited differences at first glance.

Particulate concentrations of U, V and As were generally below the LOD for *in situ* and on-board filtration methods, with the exception of sample 505-04-E2-OB in which particulate V and As were two and three times greater than the LOD, respectively. However, for most samples filtered in the laboratory (6/9), particulate concentrations of U and V were up to seven and four times greater than the LOD, respectively. A similar trend was observed for particulate As, which was 2 to 14 times greater than the LOD after freezing in three of the nine samples.

The dissolved/particulate partitioning of U, V and As also appeared to be affected by *ex situ* filtration (Fig. 2). Compared to *in situ* conditions in which dissolved U, V and As accounted for more than 99%, 96% and 80% of total U, V and As, the contribution of these dissolved elements after on-board filtration was underestimated by 0.0 to 0.4%, 0.0 to 10% and 2.0 to 30%, respectively. For samples filtered after freezing, the contribution of dissolved U, V and As was decreased by 0.0 to 30%, 0.0 to 20% and 0.0 to 80%, respectively.

III.3.5. Fe, Zn and Ba

The *in situ* concentrations of dissolved Fe ranged from < LOD to 7.46 μM (Table 1). Samples collected at temperatures greater than 10°C showed micromolar concentrations (> 3 μM). In

this hotter part of the mixing gradient, the dissolved concentrations were much lower for samples filtered on-board and after freezing. They were generally lower than 1 μM after on-board filtration and below the LOD after freezing.

The *in situ* concentrations of dissolved Zn ranged from 0.64 to 1.23 μM (Table 1). As observed for dissolved Fe, concentrations of dissolved Zn measured in Mn-rich samples ($\text{Mn}_T > \sim 5 \mu\text{M}$) dramatically decreased after *ex situ* filtration. Although concentrations near 1 μM were measured for samples filtered *in situ*, levels of dissolved Zn found in those filtered on board and after freezing became close to or below the LOD (0.1 μM).

The *in situ* concentrations of dissolved Ba ranged from 0.11 to 3.57 μM (Table 1). Although the decrease in the dissolved concentrations was initially less obvious, concentrations were lower after on-board and laboratory filtration (0.06 to 2.36 μM and 0.06 to 1.89 μM , respectively).

The *in situ* concentrations of particulate Fe, Zn and Ba ranged from < LOD to 1.62 μM , < LOD to 3.42 μM and < LOD to 1.39 μM , respectively. Due to the decrease in the dissolved fraction, the particulate concentrations increased in *ex situ* filtration, especially for Fe and Zn. Particulate concentrations of Fe and Zn after on-board filtration ranged from < LOD to 11.9 μM (mean: 2.6 μM) and from < LOD to 40.1 μM (mean: 5.8 μM), respectively. For samples filtered after freezing, concentration ranges were wider because particulate Fe and Zn ranged from < LOD to 92.2 μM (mean: 15.9 μM) and from 0.14 to 140 μM (mean: 16.6 μM), respectively. The increase in particulate Ba was restricted: concentrations after on-board and laboratory filtration ranged from < LOD to 2.02 μM and from < LOD to 4.94 μM , respectively.

These changes in dissolved and particulate Ba, Fe and Zn after *ex situ* filtration were also clearly observed in Figure III-2. Compared with *in situ* conditions, dissolved Fe, Zn and Ba after on-board filtration were underestimated in the range of 2.0 to 96%, 1.0 to 99% and 0.0 to 34%, respectively. After freezing, dissolved Fe, Zn and Ba decreased by 94 to 100%, 20 to 100% and 2.0 to 70%, respectively.

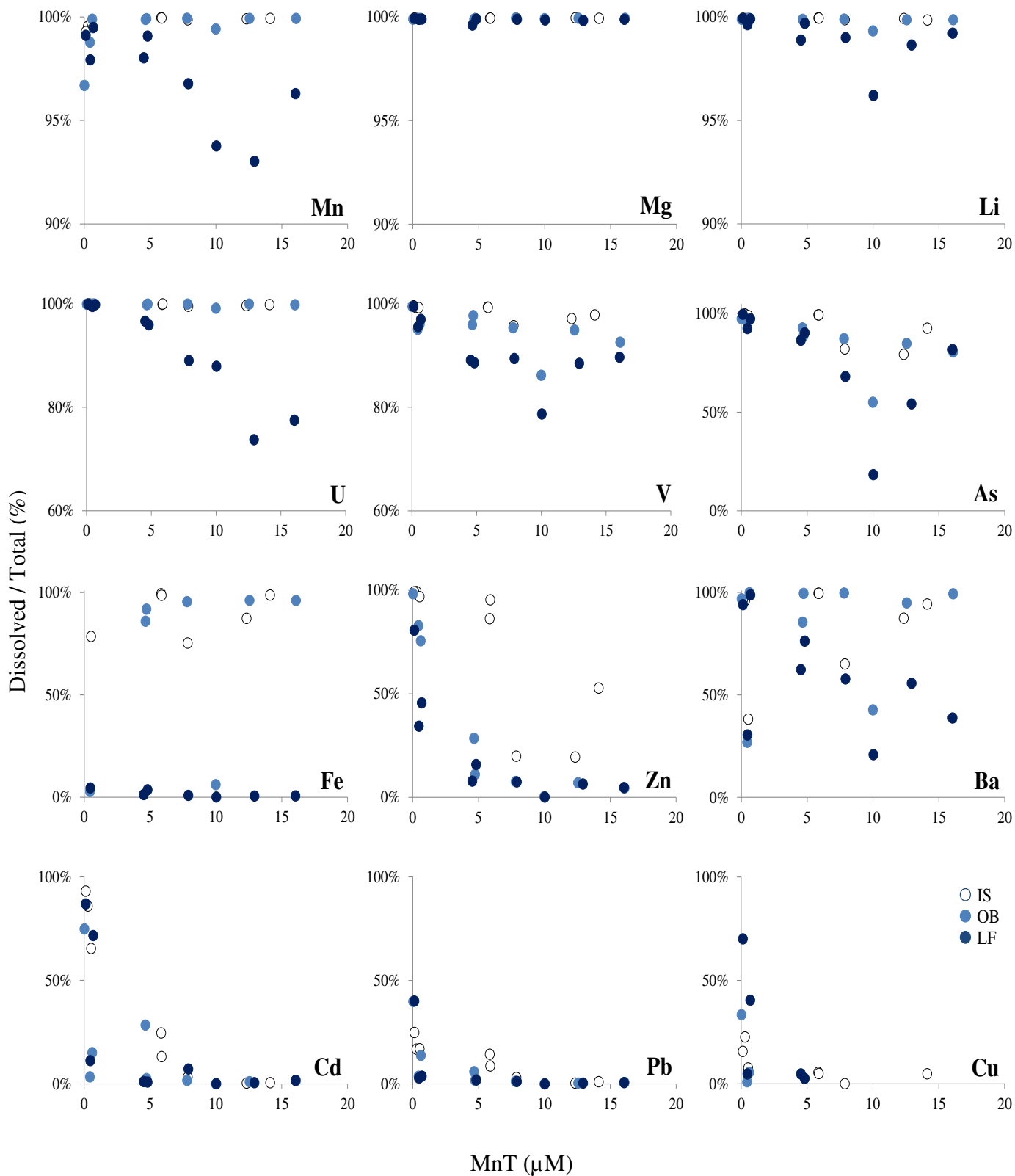


Figure III-2. Contribution of the dissolved phase (%) to total metal concentrations as a function of Mn_T (μM). Dots represent the dissolved phase: white circles refer to *in situ* filtration (IS), blue circles to on-board filtration (OB) and dark blue circles to laboratory filtration, after freezing (LF). The scale for the contribution of dissolved Mn, Li, Mg, U and V was magnified to better show effects/differences potentially induced by *ex situ* filtration.

III.3.6. Cd, Pb and Cu

The *in situ* concentrations of dissolved and particulate Cd, Pb and Cu were observed at subnanomolar to nanomolar levels. The *in situ* concentrations and those measured after *ex situ* filtration were generally close to the LOD, indicating that modifications in the dissolved and particulate phases were difficult to assess. The only exception was for concentrations of dissolved Pb, for which a significant decrease of almost one order of magnitude was observed for on-board and laboratory filtration (Table 1).

Our data also indicated that the dissolved/particulate partitioning changed with *ex situ* filtration. For samples filtered *in situ*, the contribution of the dissolved fraction tended to increase with the dilution of the hydrothermal fluid, reaching a maximum level at the lowest Mn_T levels (Fig. 2). The increase ranged from few percentage points at $Mn_T = 14 \mu M$ to ~ 90%, ~ 25% and ~ 20% at $Mn_T = 0.12 \mu M$ for Cd, Pb and Cu, respectively. This pattern was weaker for *ex situ* filtration, which generally caused an underestimation of the contribution of the dissolved pool in the coldest part of the gradient.

III.4. Discussion

Our results highlighted an underestimation of dissolved metal concentrations accompanied by an overestimation of the particulate phase when *ex situ* filtration is performed. The modifications of the dissolved and particulate pools varied according to the element. Below, we inventory the elements that can be properly assessed using *ex situ* — shipboard or laboratory — filtration methods. We then discuss the chemical processes that may explain the observed biases.

III.4.1. Which elements require *in situ* filtration?

Of the three filtration methods performed, the *in situ* method is of course the best one for obtaining representative data on metal chemistry in the deep-sea environment. The degree of sensitivity of the dissolved and particulate pools of each sample after *ex situ* filtration was therefore assessed using the *in situ* filtration as a baseline. Many laboratories perform on-board filtration to assess metal concentrations, requiring a study of its suitability for properly

characterizing the dissolved and particulate phases. Although rarely used, filtration after freezing was also interesting to investigate because it can serve as an extreme example of the bias caused by freezing and delayed filtration.

In samples filtered on board, our results show that dissolved Mn, Mg, Li and U were the least affected of all the elements studied: the underestimation of the dissolved phase did not exceed 3%. Hence, dissolved concentrations of Mn, Mg, Li, and U were not significantly affected by the on-board filtration method, which thus appears suitable for properly characterizing the dissolved pool of these four elements. Particulate concentrations after on-board filtration obtained for Mg were generally similar to the *in situ* concentrations and generally remained below the LOD for Mn, Li and U (Table 1). This pattern suggests that modifications of the particulate pool for these elements are only slight, although more precise quantification of the particulate concentrations is required for confirmation.

For V and As, limited changes occurred after on-board filtration, but our results showed that the contribution of the dissolved concentrations can decrease by 10% and 30%, respectively. The observed underestimation was mainly driven by the single, aforementioned particle-rich sample (505-04-E2-OB), explaining both maximum percentages observed. Without the influence of this outlier sample, dissolved V and As after the on-board filtration would be underestimated by up to ~ 5% and ~ 15%, respectively (Figure III-2). Given these relatively high percentages, the *in situ* filtration method is preferable for these two elements.

The most affected elements were Fe, Zn, and Ba (Figure III-2). For some samples filtered on board, the dissolved phase had mostly converted into particles (e.g. Zn), which greatly distorted the initial dissolved/particulate partitioning of these elements. As mentioned above for V and As, the underestimation of dissolved Fe and Ba observed can be attributed to the outlier sample 505-04-E2-OB. However, the percentages of underestimation still remain high even without its influence, with underestimation ranging from a few percent to ~ 30% and ~ 96%, respectively (Figure III-2). Consequently, the routine use of the *in situ* filtration method is strongly recommended for the accurate quantification of the dissolved and particulate phases of these three elements.

Regarding dissolved and particulate Cd, Pb and Cu, results are less conclusive although they suggest that shipboard filtration underestimates the dissolved phase (Table III-2, Figure III-2). This underestimation was clear for dissolved Pb concentrations, which were significantly lower compared with *in situ* filtered samples. The dissolved/particulate partitioning of Cd and Pb also showed that the contribution of the dissolved pool after on-board filtration was lower

in the cold part of the mixing gradient (Figure III-2). As a precaution, *in situ* filtration should therefore be preferred for proper assessment of these three elements.

Filtration after freezing causes a large bias in the dissolved and particulate concentrations for all the elements studied (Figure III-2). Therefore, this filtration method is definitely not recommended.

III.4.2. On the processes occurring in *ex situ* filtration

As the decrease in the dissolved fraction was generally counterbalanced by an increase of the particulate fraction, most of the changes occurring during *ex situ* filtration can be attributed to various precipitation/scavenging processes. Unfortunately, adsorption of the elements onto the blood bags or the bottle walls cannot be fully excluded. This type of adsorption has been demonstrated for several elements in natural waters (Truitt & Weber, 1979). However, the relatively low pH of our samples, combined with the rapidity with which the on-board filtration was carried out after retrieval (< 2 h) and the storage of filtered samples in acid-cleaned PVC bags or HDPE bottles, should limit losses due to adsorption (Batley & Gardner, 1977).

To better understand precipitation/scavenging processes, correlations between all particulate elements were investigated and are summarized in Table III-3. The statistically significant correlations (p-value < 0.05) discriminate two main groups of highly correlated elements. The first one groups particulate Mn, Li, U, V, As, Ba and Fe, whereas the second one is composed of Cd, Pb, Cu and Zn. Other sub-groups were also involved but correlations, though statistically significant, were less pronounced (Table III-3). Here, we only focus on the two aforementioned groups.

The high positive correlations between particulate Mn, Li, U, V, As, Ba and Fe suggest that dissolved Mn, Li, U, V, As and Ba may have been primarily scavenged by Fe-oxide particles during the *ex situ* filtration process. Dissolved Fe levels from hydrothermal vents can be affected by two chemical precipitation processes: entrapment by sulfide particles and formation of Fe-oxyhydroxides (Mottl & McConachy, 1990; Rudnicki & Elderfield, 1993). The co-precipitation of Fe(II) in polymetallic sulfide phases occurs immediately upon fluid discharge, whereas Fe-oxide particles are formed later in more oxidizing conditions (Rudnicki

& Elderfield, 1993). Each precipitation process has been suggested to account for 80-90% and 10-20% of dissolved Fe removal, respectively (German et al., 2002). Once formed, small Fe-rich sulfide particles are exported in the buoyant and neutrally buoyant plume (Yücel et al., 2011; Breier et al., 2012), showing that reduced and oxidized particles can coexist in the diluted plume. This two-stage precipitation process occurs in hot focused black smokers where sulfides are abundant. However, our samples come from an intermediate-temperature vent that emits a colorless and translucent mixture of hot hydrothermal fluid (~ 70°C) and cold seawater. Given that the first part of mixing probably occurs in the shallow crust, most of the sulfides would have precipitated in the subsurface. The large underestimations of dissolved Fe observed throughout the *ex situ* filtration process should therefore mainly come from oxidative precipitation such as Fe-oxyhydroxide formation. Our samples may thus be made up of pre-existing Fe-oxide particles that formed before sampling, but also of newly formed Fe-oxides that may have precipitated post-sampling.

Away from vent sources, dissolved Mn is commonly known to undergo slow scavenging processes by suspended particles (Cowen et al., 1990; Feely et al., 1994), which are enhanced by Mn(II)-oxidizing bacteria (Mandernack & Tebo, 1993). German et al. (1991) also observed a correlation ($r^2 = 0.610$) between particulate Mn and Fe in the diluted plume, suggesting progressive scavenging of dissolved Mn onto Fe-rich particulate phases, which are mainly Fe-oxyhydroxide particles. Dissolved Ba has been suggested to undergo similar scavenging processes as those reported for dissolved Mn (Feely et al., 1994). This element could therefore be scavenged by Fe-oxyhydroxide particles.

Other precipitation processes not revealed by the correlations may explain the modifications of the dissolved and particulate pool observed for Mn and Ba. Regarding Mn, precipitation of MnO₂ may occur in our samples, assuming that oxygen levels increased slightly during *ex situ* filtration. In the case of Ba, precipitation of barite may occur because our samples are a mixture of fluid and entrained sulfate-rich seawater (Charlou et al., 2000).

As observed for Mn and Ba, scavenging processes from seawater enhanced by physico-chemical changes (T, p, O₂) during retrieval and freezing/defrosting of samples may explain the changes in phase distribution observed for U, V and As. Previous studies have highlighted pronounced linear correlations of particulate U, V and As with particulate Fe, suggesting that

Fe-oxyhydroxide particles rapidly scavenge dissolved U, V and As from the seawater (German et al., 1991; Feely et al., 1994; Kadko et al., 1994; Breier et al., 2012).

The high correlations between particulate Zn, Cd, Pb, and Cu suggest that Cd, Pb and Cu precipitated in a wurtzite or sphalerite phase. This supposition is supported by previous reports of the formation of Cd, Pb, Cu and Zn precipitates in sulfide minerals, suggesting a co-precipitation of dissolved Cd, Pb, Cu and Zn directly from vent fluids (Trocine & Trefry, 1988; German et al., 1991; Sarradin et al., 2008; Breier et al., 2012).

In addition, nanoparticle aggregation mechanisms, such as flocculation, may explain the observed changes in the dissolved and particulate pools. Recent studies on particle morphology all observed a natural aggregation of particles in their *in situ* hydrothermal samples (Breier et al., 2012; Toner et al., 2012). If there is a limited artefact of *in situ* filtration on the aggregation mechanism (Breier et al., 2012), *ex situ* filtration may enhance this natural process, potentially explaining the overestimation of the particulate pool. A characterization of the nature of particles is required to confirm these hypotheses on these potentially occurring precipitation processes.

III.5. Conclusion

We assessed the impact of the filtration method (*in situ* vs. *ex situ*) on the dissolved/particulate partitioning of 12 elements. Depending on the metal considered, a decrease in dissolved metal concentrations, counterbalanced by an increase in particle levels, occur in *ex situ* filtration. Four groups of elements showing similar patterns of changes in their dissolved and particulate concentrations were described: 1) Mn, Mg and Li; 2) U, V and As; 3) Fe, Zn and Ba; 4) Cd, Pb and Cu. On-board filtration appears sufficient to properly assess dissolved and particulate Mn, Mg, Li, and U with very limited changes in the concentrations compared with those measured after *in situ* filtration. However, on-board filtration is not suitable for accurately measuring the dissolved and particulate concentrations of V, As, Fe, Zn, Ba, Cd, Pb and Cu, for which there were large underestimations of the particulate pool. *In situ* filtration should therefore be used routinely to accurately characterize the dissolved and particulate phases of these elements. Laboratory filtration is definitely not recommended because it causes large biases in concentrations. Scavenging of metals by Fe-

oxyhydroxide particles may explain the changes observed for Mn, U, V, As and Ba. Particulate Cd, Pb, Cu and Zn were highly correlated suggesting co-precipitation of these metals in a wurtzite or sphalerite phase.

Overall, our results clearly improve our understanding of the impact caused by *ex situ* filtration on the dissolved and particulate distribution of metals. Therefore, all chemical speciation data based on shipboard filtration already described in the literature may not fully represent the original species found in the deep-sea environment. This bias may have relevant implications for the computation of hydrothermal metal export fluxes to the deep ocean.

Acknowledgments

We would like to thank Mathilde Cannat, chief scientist of the MoMARSAT 2012 cruise, the R/V Thalassa crew and the Victor 6000 ROV pilots for their assistance and constant support. We are grateful to Virginie Tanguy for her excellent work during this sampling campaign. We also acknowledge Claire Bassoulet, Céline Liorzou and Marie-Laure Rouget for their helpful assistance in instrumental analyses. This work was carried out with the financial support of Labex Mer (Ironman project, axe 3, IUEM, Brest). It was also supported by a doctoral grant from MENRT and IFREMER. We are grateful to Dr. Carolyn Engel-Gautier (Chrysalide, Finistere, France) for her linguistic editing. Finally, we wish to acknowledge three anonymous reviewers for their helpful and constructive comments.

Table III-2. Dissolved and particulate concentrations measured in the 26 samples with their associated limits of detection (LOD). D refers to dissolved concentration (<0.45µm), P to particulate concentration. IS: *in situ* filtration, OB: on-board filtration (after retrieval) and LF: laboratory filtration (after freezing). Sample name is composed of the number of the dive (e.g. 502-01) and the number of the blood bag used for sampling (e.g. A1). Samples are classified according to the filtration method used (gray-scale) and by ascending Mn_T concentration. *Dissolved Cd, Pb and Cu were at nanomolar levels.

Sample	T°C	pH	Mn		Mg		Li		U		V		As		Fe		Zn		Ba		Cd*		Pb*		Cu*	
			µM	µM	mM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	nM	nM	nM	nM	nM
			D	P	D	P	D	P	D	P	D	P	D	P	D	P	D	P	D	P	D	P	D	P	D	P
		LOD	0.004	0.02	0.02	3	0.06	0.3	0.0001	0.0004	0.003	0.002	0.001	0.009	0.2	0.05	0.1	0.04	0.01	0.005	0.01	0.5	0.01	2	0.7	10
505-04-A1-IS	4.6	7.6	0.12	< LOD	50.6	32	25.3	< LOD	0.014	< LOD	0.031	< LOD	0.03	< LOD	< LOD	< LOD	0.66	< LOD	0.11	< LOD	0.20	< LOD	< LOD	< LOD	0.8	< LOD
502-01-A1-IS	4.6	7.5	0.28	< LOD	49.4	37	24.8	< LOD	0.013	< LOD	0.028	< LOD	0.04	< LOD	< LOD	0.05	1.04	< LOD	0.16	0.01	0.13	< LOD	0.02	< LOD	2.0	< LOD
505-04-D2-IS	5.4	7.3	0.53	< LOD	48.6	42	25.4	< LOD	0.014	< LOD	0.028	< LOD	0.03	< LOD	0.23	0.06	1.23	< LOD	0.28	0.44	0.08	< LOD	0.05	< LOD	< LOD	< LOD
505-04-A3-IS	11	6.2	5.85	< LOD	49.4	29	31.6	< LOD	0.013	< LOD	0.028	< LOD	0.04	< LOD	3.77	< LOD	0.64	0.10	2.03	0.01	0.20	0.6	0.29	< LOD	< LOD	< LOD
505-04-B2-IS	13	6.1	5.88	< LOD	48.7	27	31.4	< LOD	0.013	< LOD	0.028	< LOD	0.04	< LOD	3.90	0.06	0.64	< LOD	2.02	0.01	0.05	< LOD	0.12	< LOD	0.8	16
505-04-E1-IS	19	6.1	7.86	< LOD	46.9	30	33.5	< LOD	0.012	< LOD	0.029	< LOD	0.04	< LOD	4.93	1.62	0.85	3.42	2.59	1.39	0.23	6.9	0.28	9	< LOD	111
505-04-C3-IS	23	5.7	12.33	< LOD	46.7	21	38.2	< LOD	0.010	< LOD	0.025	< LOD	0.03	< LOD	4.43	0.64	0.69	2.85	2.66	0.38	0.02	4.9	0.03	10	< LOD	48
502-01-B2-IS	34	4.4	14.12	< LOD	47.1	31	41.5	< LOD	0.010	< LOD	0.028	< LOD	0.04	< LOD	7.46	0.10	0.77	0.69	3.57	0.21	0.02	3.0	0.07	7	2.1	43
502-01-A2-OB	4.2		0.02	< LOD	50.3	56	26.7	< LOD	0.014	< LOD	0.031	< LOD	0.03	< LOD	< LOD	< LOD	0.75	< LOD	0.06	< LOD	0.18	< LOD	0.03	< LOD	1.7	< LOD
505-04-D3-OB	5.1	7.2	0.44	< LOD	50.8	40	26.9	< LOD	0.015	< LOD	0.029	< LOD	0.03	< LOD	< LOD	0.39	1.31	0.27	0.21	0.58	0.01	< LOD	0.02	< LOD	< LOD	12
505-04-A2-OB	5.1	7.3	0.61	< LOD	51.3	41	27.8	< LOD	0.014	< LOD	0.031	< LOD	0.04	< LOD	< LOD	0.31	0.31	0.10	0.28	< LOD	0.03	< LOD	0.02	< LOD	< LOD	< LOD
505-04-D1-OB	10	6.3	4.65	< LOD	52.0	56	32.0	< LOD	0.014	< LOD	0.027	< LOD	0.03	< LOD	2.69	0.44	0.11	0.28	1.66	0.28	0.13	< LOD	0.05	< LOD	< LOD	26
502-01-B1-OB	12	6.3	4.73	< LOD	50.7	36	31.8	< LOD	0.013	< LOD	0.024	< LOD	0.03	< LOD	0.40	< LOD	< LOD	0.84	1.26	0.01	0.02	0.8	0.02	< LOD	< LOD	12
505-04-B1-OB	17	6.2	7.81	< LOD	49.0	26	34.8	< LOD	0.012	< LOD	0.022	< LOD	0.04	< LOD	0.70	< LOD	< LOD	1.26	1.44	< LOD	0.02	1.0	0.02	< LOD	< LOD	14
505-04-E2-OB	22	5.9	9.94	0.06	50.1	42	39.6	< LOD	0.012	< LOD	0.023	0.004	0.04	0.03	0.77	11.9	< LOD	40.1	1.50	2.02	< LOD	77	< LOD	36	< LOD	701
505-04-C2-OB	24	5.7	12.55	< LOD	48.4	31	40.7	< LOD	0.011	< LOD	0.024	< LOD	0.03	< LOD	0.99	< LOD	< LOD	1.38	1.40	0.08	0.02	1.7	< LOD	2	< LOD	< LOD
502-01-B3-OB	47	5.7	16.08	< LOD	47.9	32	46.3	< LOD	0.010	< LOD	0.021	< LOD	0.03	< LOD	1.88	0.08	< LOD	2.22	2.36	0.02	0.03	1.9	0.03	4	< LOD	22
502-01-A2-LF	4.2		0.12	< LOD	50.3	33	26.7	< LOD	0.014	< LOD	0.032	< LOD	0.03	< LOD	< LOD	< LOD	0.61	0.14	0.06	< LOD	0.18	< LOD	0.03	< LOD	2.6	< LOD
505-04-D3-LF	5.1		0.46	< LOD	50.8	58	27.0	< LOD	0.014	< LOD	0.033	< LOD	0.03	< LOD	< LOD	0.39	0.81	1.54	0.21	0.49	0.05	< LOD	0.02	< LOD	0.8	15
505-04-A2-LF	5.1		0.69	< LOD	51.3	53	27.8	< LOD	0.014	< LOD	0.030	< LOD	0.03	< LOD	< LOD	0.26	0.16	0.20	0.28	< LOD	0.16	< LOD	< LOD	< LOD	2.2	< LOD
505-04-D1-LF	10		4.44	0.09	52.0	206	32.2	0.4	0.013	0.0005	0.028	0.003	0.04	< LOD	< LOD	3.54	< LOD	1.24	1.38	0.83	0.02	1.6	< LOD	2	4.6	94
502-01-B1-LF	12		4.78	0.04	50.7	53	30.8	< LOD	0.013	0.0006	0.026	0.003	0.03	< LOD	< LOD	3.97	0.25	1.35	1.46	0.45	0.01	1.4	0.12	6	< LOD	24
505-04-B1-LF	17		7.66	0.26	49.0	58	35.1	0.4	0.011	0.0013	0.029	0.003	0.04	0.02	< LOD	5.37	< LOD	1.30	1.52	1.11	0.10	1.3	0.02	2	< LOD	24
505-04-E2-LF	22		9.41	0.63	50.1	74	36.6	1.4	0.011	0.0015	0.028	0.008	0.03	0.13	< LOD	92.2	< LOD	140	1.30	4.94	0.01	261	< LOD	111	< LOD	2330
505-04-C2-LF	24		12.03	0.90	48.4	84	41.9	0.6	0.008	0.0029	0.028	0.004	0.03	0.03	< LOD	9.20	< LOD	1.53	1.89	1.51	0.01	1.7	< LOD	3	< LOD	17
502-01-B3-LF	47		15.45	0.59	47.9	55	45.2	0.4	0.009	0.0025	0.028	0.003	0.04	< LOD	< LOD	12.0	< LOD	2.12	1.78	2.82	0.05	2.8	0.02	4	< LOD	27

Table III-3. Correlation coefficients between particulate concentrations of all the elements studied (12 variables analyzed). All samples were included except 505-04-E2 whose large concentration in particles would introduce substantial bias. Statistically significant correlations are shown in gray (p-value < 0.05). There are two main groups of highly correlated elements: 1) particulate Mn, Li, U, V, As, Ba and Fe; 2) Cd, Pb, Cu and Zn. There are also four smaller groups with less pronounced correlations, though statistically significant: 1) particulate Mg, Li, V and Cu; 2) Ba, Zn, Cd and Cu; 3) As, Zn and Cd; 4) V and Zn.

	Mn_P	Mg_P	Li_P	U_P	V_P	As_P	Fe_P	Zn_P	Ba_P	Cd_P	Pb_P	Cu_P
Mn_P		0.28	0.89	0.98	0.67	0.80	0.90	0.29	0.76	0.16	0.09	0.04
Mg_P	0.28		0.61	0.31	0.58	0.25	0.37	0.04	0.30	-0.05	-0.10	0.44
Li_P	0.89	0.61		0.91	0.84	0.83	0.87	0.33	0.73	0.16	0.10	0.26
U_P	0.98	0.31	0.91		0.75	0.78	0.96	0.31	0.82	0.17	0.12	0.06
V_P	0.67	0.58	0.84	0.75		0.71	0.81	0.47	0.69	0.24	0.26	0.35
As_P	0.80	0.25	0.83	0.78	0.71		0.70	0.59	0.60	0.43	0.38	0.29
Fe_P	0.90	0.37	0.87	0.96	0.81	0.70		0.39	0.90	0.26	0.22	0.20
Zn_P	0.29	0.04	0.33	0.31	0.47	0.59	0.39		0.55	0.87	0.81	0.67
Ba_P	0.76	0.30	0.73	0.82	0.69	0.60	0.90	0.55		0.48	0.34	0.42
Cd_P	0.16	-0.05	0.16	0.17	0.24	0.43	0.26	0.87	0.48		0.92	0.80
Pb_P	0.09	-0.10	0.10	0.12	0.26	0.38	0.22	0.81	0.34	0.92		0.69
Cu_P	0.04	0.44	0.26	0.06	0.35	0.29	0.20	0.67	0.42	0.80	0.69	

Chapitre IV. Comportement du fer dans le mélange

L'objectif de cette étude était de mieux contraindre les processus chimiques impliquant le fer dans le mélange fluide hydrothermal – eau de mer (précoce à intermédiaire).

La précipitation du fer dans le mélange apparaît limitée (~ 10%) et 90% de fer est maintenu en phase dissoute (< 0,45 μm) dans la zone étudiée. Au sein de la fraction particulaire collectée sur Aisics, le fer semble principalement précipiter sous forme de particules sulfurées réduites enrichies en cuivre et en zinc d'origine hydrothermale, formant probablement des minéraux de type chalcopyrite (CuFeS_2), préférentiellement à la pyrite (FeS_2).

Les résultats obtenus pour les échantillons de 2014 et de 2015 ont fait l'objet d'un article publié en Avril 2017 dans la revue « AGU Geophysical Research Letters », présenté dans ce chapitre.

On the early fate of hydrothermal iron at deep-sea vents: a reassessment after in-situ filtration

M. Waeles¹, L. Cotte^{1,2}, B. Pernet-Coudrier¹, V. Chavagnac³, C. Cathalot⁴, T. Leleu³, A. Laës-Huon⁵, A. Perhirin², R. D. Riso¹ and P.-M. Sarradin²

Corresponding authors: Matthieu Waeles and Laura Cotte (waeles@univ-brest.fr, laura.cotte@ifremer.fr)

¹Université de Bretagne Occidentale, LEMAR UMR-CNRS 6539, IUEM, place Copernic, 29280 Plouzané, France ; ²Ifremer, Etude des Ecosystèmes Profonds (EEP/REM), ZI de la Pointe du Diable, CS 10070, 29280 Plouzané, France ; ³Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse, GET UMR-CNRS 5563, Université de Toulouse, 31400 Toulouse, France ; ⁴Ifremer, Géosciences Marines (GM/REM), ZI de la Pointe du Diable, CS 10070, 29280 Plouzané, France ; ⁵Ifremer, Laboratoire Détection, Capteurs et Mesures (DCM/RDT/REM), ZI de la Pointe du Diable, CS 10070, 29280 Plouzané, France. [DOI: dx.doi.org/10.1002/2017GL073315](https://doi.org/10.1002/2017GL073315)

Abstract

Deep-sea hydrothermal venting is now recognized as a major source of iron (Fe), an essential trace element that controls marine productivity. However the reactions occurring during dispersal from buoyant plumes to neutrally-buoyant hydrothermal plumes are still poorly constrained. Here we report for the first time on the dissolved-particulate partition of Fe after in-situ filtration at the early stage of mixing at different hydrothermal discharges, i.e. Lucky Strike (37°N), TAG (26°N) and Snakepit (23°N) on the Mid-Atlantic Ridge (MAR). We found that hydrothermal iron is almost completely preserved (>90%) in the dissolved fraction, arguing for low iron-bearing sulfide precipitation of iron in basalt-hosted systems with low Fe:H₂S ratios. This result can only be explained by a kinetically limited formation of pyrite. The small part of Fe being precipitated as sulfides in the mixing gradient (<10%) is restricted to the inclusion of Fe in minerals of high Cu and Zn content. We also show that secondary venting is a source of Fe depleted hydrothermal solutions. These results provides new constrains on Fe fluxes from hydrothermal venting.

IV.1. Introduction

Assessing the biogeochemical Fe cycle in the ocean and at its interfaces with solid earth is a challenging yet critical task for Earth scientists (Jickells et al., 2005; Lam & Bishop, 2008). A variety of observations point to a strong role for hydrothermal activity in the marine Fe budget. Fe concentrations in deep waters can be reproduced by numerical modeling only if a hydrothermal source is included (Tagliabue et al., 2010).

Some Fe is vented as stable pyrite nanoparticles (Yücel et al., 2011), while nonsulfide Fe(II) particles and strong organic Fe chelates have been observed in neutrally-buoyant plumes (Toner et al., 2009; Hawkes et al., 2013a). Such reactions act to facilitate the dispersion of hydrothermal Fe from vent sources to the broader ocean.

Efforts by the oceanographic community to acquire reliable data on trace elements across the global ocean (e.g. GEOTRACES) have firmly established the crucial role of hydrothermal activity on the marine Fe inventory (Tagliabue, 2014). Large basin-scale Fe plumes, hundreds to thousands of kilometers in length, have been revealed at almost each section crossing oceanic ridges (Nishioka et al., 2013; Saito et al., 2013; Resing et al., 2015), despite Fe(II) oxidation and Fe(III) particle coagulation kinetics that are thought to be relatively rapid (Massoth et al., 1998; Field & Sherrell, 2000).

Efforts are now needed to better constrain the chemical reactions involving vented Fe much closer to hydrothermal discharges. Owing to the extreme gradients and diversity of emitted fluids in terms of chemical composition and physical structure (German & Von Damm, 2006) (e.g. focused *vs* diffusive), investigating areas in close proximity to vents is a demanding task. Different approaches have been undertaken to study this dynamic interface and we recently showed that in-situ filtration is required for limiting chemical changes before shipboard sample recovery (Cotte et al., 2015). By applying these sampling constraints we examined for the first time the effective dissolved concentrations of Fe (dFe) during early stages of mixing with the aim to better constrain its early reactivity at deep sea vents.

IV.2. Materials and Methods

IV.2.1. Study area

As part of three oceanographic cruises on the RV Pourquoi Pas? (Momarsat-2014, Momarsat-2015 and Bicose-2015) we sampled 18 buoyant plumes of several black to clear smokers on the MAR (Figure IV-1). Most of them (16) are located at different sites of the Lucky Strike hydrothermal field (37°N), i.e. Aisics, Y3, Cypress, White Castle, Capelinhos, Sapin and Montségur (Figure IV-1b), while the two others are located at TAG (26°N) and Snakepit (23°N). All sampled vents are hosted on basaltic substratum. The Lucky Strike vent field displays a wide variety of emissions (Barreyre et al., 2012) which produces a very thick and large plume (Wilson et al., 1996) compared to a more focused activity at TAG and Snakepit fields. At each of these sites, *in situ* filtration was performed in the mixing zone using the PEPITO sampler (Cotte et al., 2015) deployed on the ROV Victor 6000. Table IV-1 presents and summarizes position, depth, temperature range and dilution factor of each collected vent gradient.

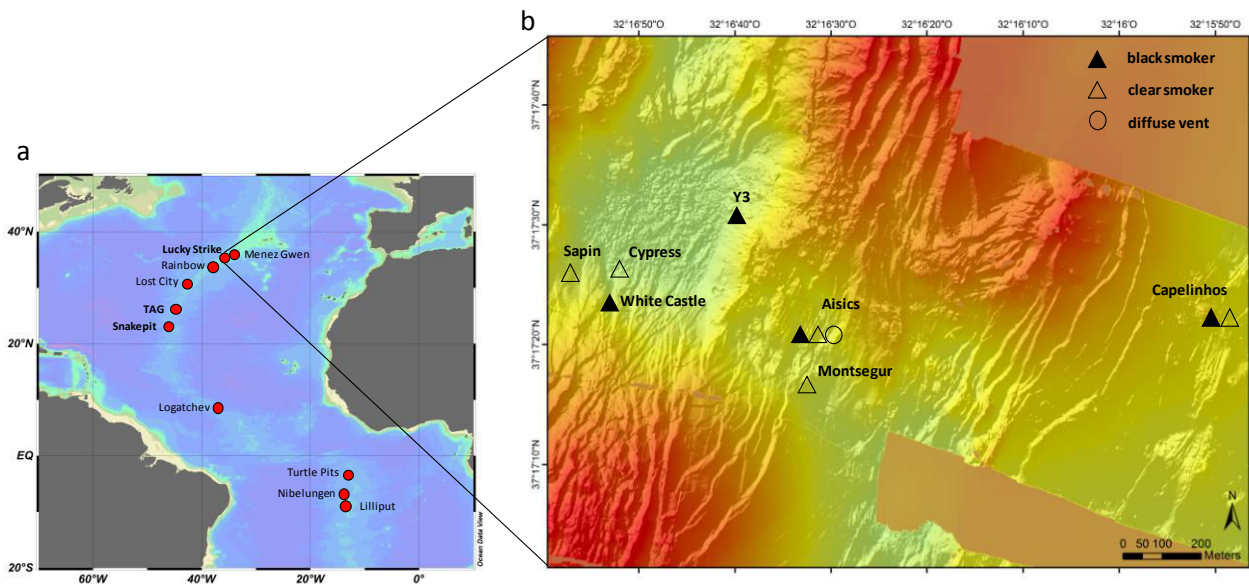



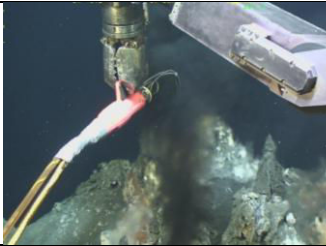



Figure IV-1. (a) Main known hydrothermal fields of the Mid-Atlantic Ridge. (b) Vent discharge sites of the Lucky Strike field where dissolved and particulate concentrations of Fe were measured after *in-situ* filtration.






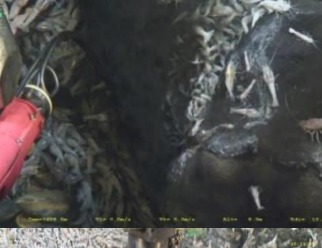

IV.2.2. Sampling strategy in the early mixing

In-situ filtered samples were obtained after pumping water into 2L-PVC blood bags (PVC/DEHP, Terumo, sterile treated by ethylene oxide, 1BDT200BM) and using on-line filtration at 0.45 μm (HATF, Millipore). For each dive, sampling was carried out towards increasing temperatures in order to cover the mixing gradient from the seawater dominated to hydrothermal-dominated part of the buoyant plume. A temperature sensor is attached to the sampler snorkel with real-time temperature reading in the ROV control room on board the research vessel. The cannula of the sampler was first placed at 1 to 2 m above the vent orifice in order to begin the sampling from the coldest part of the mixing gradient. It was then shifted downward within the central part of the buoyant plume until reaching values in the range 100-150°C. Mean temperature measured during each sampling is provided in supplementary information (data set S1). Additional details of the sampling system, sampling procedure after sample recovery and washing of the sampling equipment is described elsewhere (Cotte et al., 2015).

Coupled to the PEPITO sampling, *in situ* measurements of labile sulfides (ΣS) (Le Bris et al., 2000) and iron (Fe(II)) (Sarradin et al., 2005) were performed using chemical miniaturized (CHEMINI) analyzers (Vuillemin et al., 2009). Both ΣS and Fe(II) measurements are based on colorimetric detection (methylene blue method and ferrozine method, respectively) and flow injection analysis. Both chemical analyzers were calibrated *in situ* at the beginning and at the end of each dive using Fe(II) and S(-II) stock solutions. The chemical forms being measured in unfiltered water include dissolved species but also some particulate species that are labile enough to react with methylene blue or ferrozine at pH 4.7 (acetate buffer). The intake for the CHEMINI analyzer was also associated to the PEPITO intake and the temperature probe. Hydrothermal solutions were directly pumped without any filtration and the signal acquisition (~ 3 min) was initiated at the same time as the PEPITO sampling.

Table IV-1. Overview of the hydrothermal vent gradients being sampled. The dilution factor range of each examined gradient was determined from the comparison of Mn concentrations in the gradient to Mn end-member concentrations (Table IV-2).

Vent	Location	Sampling date	Temperature (°C) range of sampling	Dilution factor range of sampling	Picture of the vent sampled	End-member sampling
Aisics main smoker (black smoker)	37°17.34' N 32°16.53' W 1690 m	26 Jul 2014	4-160	3-600		n = 4
		14 Apr 2015	5-150	2-50		
		21 Apr 2015	5-140	2-1300		
Y3 main smoker (black smoker)	37°17.51' N 32°16.67' W 1726 m	23 Jul 2014	6-130	3-100		n = 2
		25 Apr 2015	5-90	4-500		
Cypress main smoker (clear smoker)	37°17.45' N 32°16.86' W 1737 m	22 Jul 2014	6-120	3-300		n = 2
		15 Apr 2015	4-140	2-15		
		23 Apr 2015	5-90	6-500		
White Castle main smoker (black smoker)	37°17.38' N 32°16.87' W 1708 m	28 Jul 2014	6-120	6-125		n = 2
		18 Apr 2015	5-130	5-120		
Capelinhos main smoker (black smoker)	37°17.36' N 32°15.83' W 1660 m	20 Apr 2015	4-140	3-80		n = 2

Aisics auxiliary smoker (clear smoker)	37°17.34' N 32°16.53' W 1690 m	17 Jul 2014	5-100			n = 1
Aisics-Tempo diffuse vent	37°17.33' N 32°16.54' W 1693 m	19 Jul 2014	4-130			n = 1
Capelinhos auxiliary smoker (clear smoker)	37°17.36' N 32°15.83' W 1660 m	25 Jul 2014	5-100			n = 1
Sapin main smoker (clear smoker)	37°17.43' N 32°16.94' W 1717 m	21 Jul 2014	5-90			n = 1
Montségur main smoker (clear smoker)	37°17.29' N 32°16.53' W 1699 m	16 Jul 2014	4-60			n = 1
Snakepit auxiliary smoker (black smoker)	23°22.14' N 44°57.06' W 3498 m	24 Jan 2014	4-120			n = 1
TAG auxiliary smoker (black smoker)	26°08.24' N 44°49.56' W 3625 m	01 Feb 2014	4-50			n = 1

IV.2.3. Trace metal analysis in the early mixing

Dissolved Fe, Cu and Zn concentrations (dFe, dCu and dZn, respectively) and particulate Fe, Cu and Zn concentrations (pFe, pCu and pZn, respectively) were determined using sector field inductively coupled plasma (ICP) mass spectrometry (Element 2, ThermoFisher) (Cotte et al., 2015) whereas dissolved Mn concentrations (dMn) were measured by ICP atomic emission spectrometry (Ultima 2, Horiba Jobin Yvon). Precisions (one sigma) were better than 1% for Mn, 3% for Fe and Cu and 5% for Zn. The procedure describing the digestion of filters and the preparation of solutions and standards for ICP measurements is detailed in (Cotte et al., 2015). The various concentrations presented in this study were generally well above detection limits and blanks (including ultrapure water processed in the PEPITO sampler, filter blanks and digestion blanks) were below detection limits.

IV.2.4. Collection and analysis of end-members fluids

High temperature hydrothermal fluids were sampled by inserting the snorkel of gas-tight titanium syringes into the main chimney at Aisics, Y3, Cypress, White Castle and Capelinhos vents which were manipulated and triggered by the hydraulic arm of the ROV Victor 6000. At each dive, 4 gas-tight titanium syringes were triggered per smoker, and time delay between each sampling replicate did not exceed 20 minutes. The samples were processed immediately on board after the ROV recovery.

First, gases were extracted from sampler and transferred into vacuumed stainless steel canisters. The fluid samples were then extracted, filtered through 0.45 μ m Millipore filters and split into different aliquots for onshore analysis and stored at 4°C in a cold room. pH and H₂S were measured on-board immediately after processing. H₂S concentrations were measured in the solution with an amperometric micro-sensor (AquaMS, France). Chemical analyses were conducted at the Geosciences Environment Toulouse (GET) laboratory with an inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES; Horiba Ultima2) (Besson et al., 2014). The instrument is calibrated using mono elemental solutions, multi elemental solution and IAPSO standard solution. In these samples, Mg concentration was sufficiently low (i.e. in the range 1-3 mM) to accurately estimate the composition of the hydrothermal end-members after extrapolation to zero-Mg (Table IV-2).

Table IV-2. End-member chemistry of hydrothermal fluids at Lucky Strike (this study), Snakepit and TAG (James & Elderfield, 1996). Concentrations in hydrogen sulfide (H₂S), Fe and Mn correspond to extrapolated zero-magnesium concentrations measured in gas-tight titanium syringe samples. Because pH values cannot be extrapolated to zero-magnesium, end-members pH values can only be suggested to be lower than those measured in the collected samples in which acidic hydrothermal fluid was partially mixed with seawater of pH 8.0.

Vent	Fluid type	Date of sampling	Fe (μM)	Mn (μM)	H ₂ S (mM)	pH	Fe:Mn	Fe:H ₂ S
Aisics (main smoker)	Black smoker	27 Jul 2014	457±16	232±2	1.94±0.10	< 3.58	1.97	0.24
		13 Apr 2015	522±17	257±1	0.69±0.14	< 3.53	2.03	0.76
		24 Apr 2015	459±11	236±2	1.24±0.15	< 3.35	1.94	0.37
Y3 (main smoker)	Black smoker	20 Jul 2014	553±9	273±3	1.49±0.03	< 3.76	2.03	0.37
		21 Apr 2015	563±5	280±1	0.90±0.11	< 3.68	2.01	0.63
Cypress (main smoker)	Clear smoker	26 Jul 2014	544±12	412±5	1.97±0.16	< 3.66	1.32	0.28
		15 Apr 2015	575±3	438±6	1.51±0.46	< 3.57	1.31	0.38
White Castle (main smoker)	Black smoker	28 Jul 2014	352±21	332±3	2.98±0.08	< 3.65	1.06	0.12
		17 Apr 2015	407±21	369±11	1.34±0.35	< 3.49	1.10	0.30
Capelinhos (main smoker)	Black smoker	24 Jul 2014	2306±26	489±4	2.26±0.15	< 3.29	4.72	1.0
		20 Apr 2015	2494±44	594±12	0.57±0.21	< 3.19	4.20	4.4
Snakepit (main smoker)	Black smoker						5.7	0.4
TAG (main smoker)	Black smoker						8.0	1.9

IV.3. Results and discussion

IV.3.1. Dissolved and particulate Fe in the early mixing zone

The sampled area within the first two meters of venting corresponds to a dilution factor of the hydrothermal fluid with deep seawater of 1 to ~100. This dilution factor can be calculated using dissolved dMn (dMn) as a conservative tracer whose removal rate is considerably slower than the emplacement of neutrally-buoyant plumes (Field & Sherrell, 2000). For the various vents examined, a strictly linear relationship was obtained between dissolved Fe (dFe) and dMn (Figure IV-2, Table IV-3) and the dFe:dMn ratios obtained in the mixing zone (Table IV-3) were not significantly different from the Fe:Mn ratios determined for end-members (Table IV-2), meaning that dFe behavior is strictly conservative in the examined gradient. Replicate sampling at a same vent up to a year later (Figure IV-2, Table IV-3) leads unambiguously to the same conclusion.

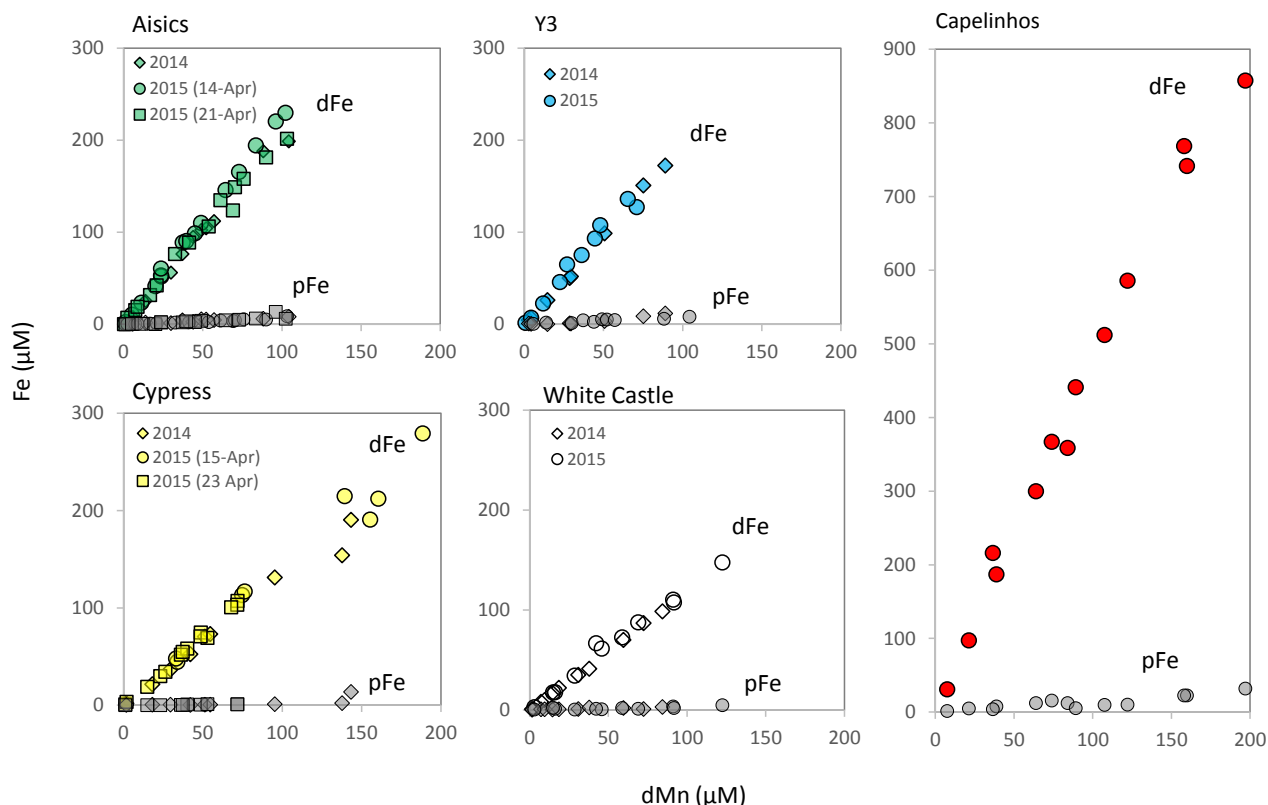


Figure IV-2. Concentrations of dissolved Fe (dFe) and particulate Fe (pFe) after in-situ filtration at several main smokers of the Lucky Strike field. dFe and pFe concentrations are given as a function of dissolved Mn (dMn), a conservative tracer of the mixing of hydrothermal fluids with deep seawater. Error bars are within the symbols. The regression lines for these data are provided in Table IV-3 and data are given in supplementary information (data set S1).

This result provides new constraints on the time period over which Fe remains in the dissolved form and challenges the paradigm, including recent thermodynamic model simulations (Sander & Koschinsky, 2011), that a large part of hydrothermal iron (i.e. 40-100%) should be precipitated as sulfide particles during the very early stages of mixing with seawater (Mottl & McConachy, 1990; German et al., 1991; Rudnicki & Elderfield, 1993; Field & Sherrell, 2000). In all cases, the elemental analysis of the filters we recovered after in-situ filtration showed that particulate Fe (pFe) concentrations were much lower than dFe concentrations (Figure IV-2) with pFe accounting only for $5 \pm 5\%$ of total Fe when considering the whole pFe dataset ($n=111$).

The vent Fe:H₂S ratio has been proposed as an important factor for controlling the Fe loss by sulfide precipitation (Field & Sherrell, 2000). Most basalt-hosted systems (e.g. TAG, Snakepit and EPR vents) present low Fe:H₂S ratios (typically in the range 0.3-1.0 mol mol⁻¹) and are

viewed as places where sulfide precipitation is important (Mottl & McConachy, 1990; Field & Sherrell, 2000). On the other hand, at vents exhibiting high Fe/H₂S ratios, such as those along the Endeavor Ridge segment with ratios >100 mol mol⁻¹, the precipitation of Fe sulfides is negligible (Severmann et al., 2004). The vents sampled at Lucky Strike display low Fe:H₂S ratios, usually in the range 0.3-1.0 mol mol⁻¹, indicating that other factors limit the production of iron sulfide particles. Indeed, this result can only be explained by (1) slow kinetics of pyrite precipitation as compared to the mixing process and/or (2) a stabilization of iron within <0.45- μ m “dissolved” fraction in line with the previous findings that pyrite nanoparticles are pervasive in hydrothermal emissions (Yücel et al., 2011). Applying the semi-empirical kinetic equations obtained by laboratory studies (Graham & Ohmoto, 1994; Rickard, 1997) to MAR hydrothermal solutions actually leads to a rather slow production of pyrite particles, in the order of 0.1 nM h⁻¹. This rate is negligible considering the mixing time of the studied gradients (on the order of tens of seconds). In addition, the formation of pyrite below 300°C involves an iron monosulfide precursor (Schoonen & Barnes, 1991) for which thermodynamic models predict little production in the mixing gradient (Breier et al., 2012). The limited production of pyrite particles in the mixing gradient of all Lucky Strike vents is also supported by our in-situ measurements with a CHEMINI analyzer (Vuillemin et al., 2009). Indeed, these measurements indicated that, at all sites (e.g. the main smoker of Aisics, Figure IV-3), iron occurs essentially as Fe(II) species and coexists with sulfide until the coldest part of the mixing gradient (temperature range 4-20°C, corresponding to a dilution factor of ~100 of pure end-member). We propose that the very high preservation of Fe is likely due to the kinetically limited formation of pyrite particles rather than a stabilization of iron under pyrite nanoparticles. This is sustained by pyrite nanoparticles accounting for less than 10% of the filterable iron (Yücel et al., 2011). We also anticipate that such kinetical control is also prevalent over the whole ascending plume because (1) the rate of pyrite production (0.1 nM h⁻¹) is also negligible considering the mixing time of the whole ascending plume (on the order of tens of minutes) and the dFe concentrations at the emplacement of neutrally buoyant plume (>100 nM, e.g. James & Elderfield, 1996) and (2) (Ohnemus & Lam, 2015) found no evidence for Fe-sulfides particles in the neutrally-buoyant plume of TAG.

Table IV-3. dFe-dMn and pFe-dMn relationships in the mixing zone of the various vents examined after regression with the least squares method to the one parameter linear $dFe=a \times dMn$ and $pFe=b \times dMn$ models (F-tests indicated that a two parameter linear model, i.e. with slope and intercept, did not significantly increase the R^2). The determination of the Fe fraction being preserved as dissolved species upon mixing was deduced from the $a/(a+b)$ ratio. Uncertainties on the $a/(a+b)$ ratio were deduced from confidence intervals at 95% on a and b. Note that the relationships obtained at the main smokers of Aisics, Y3, Cypress, White Castle and Capelinhos are displayed in Figure IV-2.

Vent	Fluid type	Date of	Dissolved			Particulate			a/(a+b)
			dFe-dMn relationship	R ²	n	pFe-dMn relationship	R ²	n	
Aisics (main smoker)	Black smoker	26 Jul 2014	$dFe=(2.02 \pm 0.08)dMn$	0.994	10	$pFe=(0.08 \pm 0.02)dMn$	0.92	10	96±7%
		14 Apr 2015	$dFe=(2.28 \pm 0.03)dMn$	0.998	16	$pFe=(0.08 \pm 0.02)dMn$	0.77	15	96±3%
		21 Apr 2015	$dFe=(2.03 \pm 0.08)dMn$	0.993	15	$pFe=(0.07 \pm 0.01)dMn$	0.93	15	97±7%
Y3 (main smoker)	Black smoker	23 Jul 2014	$dFe=(1.95 \pm 0.06)dMn$	0.997	8	$pFe=(0.11 \pm 0.03)dMn$	0.84	8	95±7%
		25 Apr 2015	$dFe=(2.04 \pm 0.14)dMn$	0.984	10	$pFe=(0.16 \pm 0.02)dMn$	0.97	9	93±12
Cypress (main smoker)	Clear smoker	22 Jul 2014	$dFe=(1.27 \pm 0.09)dMn$	0.985	9	$pFe=(0.04 \pm 0.04)dMn$	0.31	9	97±15
		15 Apr 2015	$dFe=(1.33 \pm 0.13)dMn$	0.973	9				
		23 Apr 2015	$dFe=(1.45 \pm 0.04)dMn$	0.995	14	$pFe=(0.02 \pm 0.01)dMn$	0.83	10	99±6%
White Castle (main smoker)	Black smoker	28 Jul 2014	$dFe=(1.17 \pm 0.03)dMn$	0.998	10	$pFe=(0.03 \pm 0.02)dMn$	0.70	10	97±4%
		18 Apr 2015	$dFe=(1.23 \pm 0.06)dMn$	0.991	11	$pFe=(0.03 \pm 0.01)dMn$	0.74	11	97±9%
Capelinhos	Black	20 Apr 2015	$dFe=(4.65 \pm 0.17)dMn$	0.993	13	$pFe=(0.14 \pm 0.03)dMn$	0.86	13	97±7%
Aisics	Clear	17 Jul 2014	$dFe=(1.48 \pm 0.07)dMn$	0.993	10				
Aisics-Tempo	Diffuse vent	19 Jul 2014	$dFe=(0.97 \pm 0.03)dMn$	0.999	4				
Capelinhos	Clear	25 Jul 2014	$dFe=(4.05 \pm 0.26)dMn$	0.991	7				
Sapin	Clear	20 Jul 2014	$dFe=(0.72 \pm 0.02)dMn$	0.998	7				
Montségur	Clear	16 Jul 2014	$dFe=(0.95 \pm 0.09)dMn$	0.989	6				
Snakepit	Black	24 Jan 2014	$dFe=(4.30 \pm 0.48)*dMn$	0.959	10				
TAG	Black	01 Feb 2014	$dFe=(4.7 \pm 1.9)*dMn$	0.968	3				

IV.3.2. Input of dissolved iron from secondary venting

The mixing zones of secondary venting, sampled at the base of different main discharges, were characterized by systematically and significantly lower dFe:dMn ratios than those of their relative main black smoker vents (Table IV-3). At Aisics (Figure IV-4), dFe:dMn ratios of 1.48 ± 0.07 and 0.97 ± 0.03 were obtained for a clear focused smoker and for the diffusive venting area 'Aisics-Tempo'. This is ~30% and ~50% lower than the ratio obtained for the mixing zone of the main black smoker (range 2.0-2.3). In the same manner, the dFe:dMn ratio at Capelinhos auxiliary smoker (4.05 ± 0.26) was below the one found for the main smoker (4.65 ± 0.17). Although we only sample auxiliary smokers at Snakepit and TAG, their dFe:dMn ratios (of 4.3 and 4.7, respectively), also fell below the end-member values of the main smokers reported by James and Elderfield (1996) (5.7 and 8.0, respectively).

These results, indicating that secondary venting is a source of Fe depleted hydrothermal solutions, have several implications. First, important iron removals may occur through chemical reactions taking place within the hydrothermal plumbing system prior to venting at auxiliary vents. This includes lower temperatures clear smokers, flanges, cracks and diffusive sources but constitutes potentially an important source of heat (Barreyre et al., 2012) and Fe (German et al., 2015) on larger spatial scale than localized black smoker discharges. Second, quantification of dissolved Fe fluxes escaping a particular vent field, which is usually done from measurements in the neutrally buoyant plume (e.g. Bennett et al., 2008; Hawkes et al., 2013), must consider the mixing of hydrothermal solutions vented from focused black smokers with Mn-bearing but Fe-depleted solutions from auxiliary venting that are known to be entrained into the same plume (Wilson et al., 1996; Veirs et al., 2006).

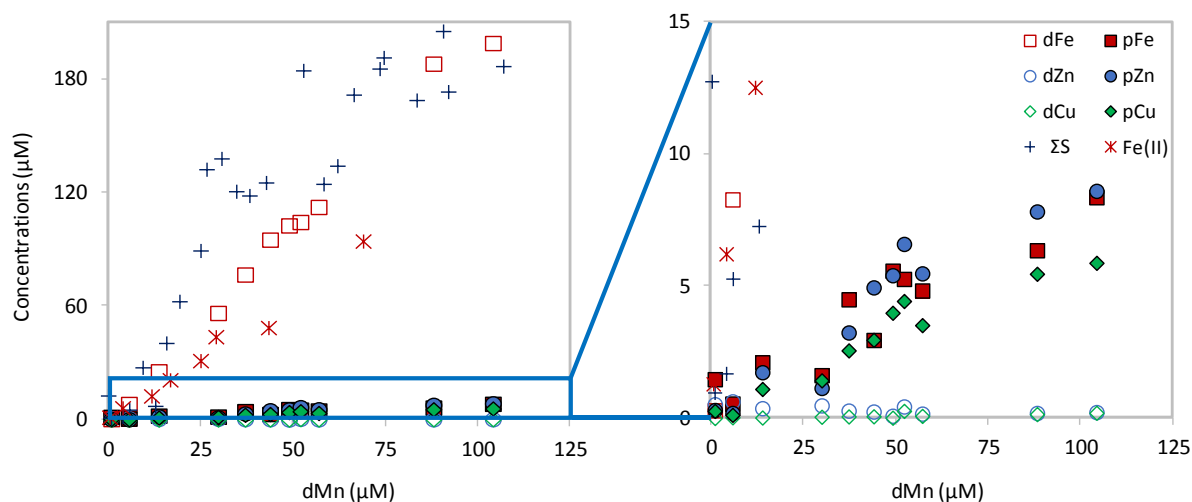


Figure IV-3. Dissolved and particulate concentrations of Fe, Cu and Zn (26 July 2014 data) and concentrations of labile sulfide (ΣS) and Fe(II) at the main smoker of Aisics. Concentrations of Fe, Cu and Zn are summarized in Table IV-4. ΣS and Fe(II) data (Table IV-5) were obtained after *in situ* measurements with the CHEMINI analyser and can be plotted as a function of either dissolved Mn or temperature thanks to the linear dMn-T relationship obtained at the main smoker of Aisics (Figure IV-5).

IV.3.3. Dissolved-particulate partition of Fe as compared to that of Cu and Zn

As opposed to iron, zinc and copper precipitate quantitatively before venting and/or during the very early stage of mixing ($T > 150^\circ\text{C}$). Indeed, these two metals were mainly found as particulate rather than as dissolved species over the studied gradients. Klevenz et al. (2011) and Feely et al. (1987a) also showed in their studies of particulates phases forming in plumes at 15°N and 5°S MAR and Juan de Fuca Ridge that Cu and Zn-bearing sulfide minerals precipitates and dominate at the earliest stage of buoyant plume formation. At the main smoker of Aisics for example, particulate Cu and Zn (pZn and pCu, respectively) accounted for $95 \pm 6\%$ and $85 \pm 23\%$ of total Cu and Zn, respectively (Figure IV-3 and Table IV-4). This was corroborated by mineralogical observations of some filters, obtained after in-situ filtration at Aisics, White Castle and Capelinhos, which essentially showed the occurrence of sphalerite and chalcopyrite particles (E. Pelleter, personal communication). Interestingly, particulate iron (pFe) was observed at all sites at concentrations very close to that of pZn and pCu indicating a preferential co-precipitation of iron in mineral phases of high Cu and Zn content, as opposed to its precipitation as non-collomorphous pyrite. The atomic Fe content in chalcopyrite is $\sim 30\%$ (as for Cu) and can vary in the range 10-20% in sphalerite (Hutchison &

Scott, 1981). We propose that the precipitation of Fe in the early stage of mixing is essentially limited to the inclusion of Fe in such phases. This constitutes an important limitation for the conversion of dissolved iron to particulate iron because concentrations of Zn and Cu in hydrothermal fluids are roughly 2 orders of magnitude below those of Fe.

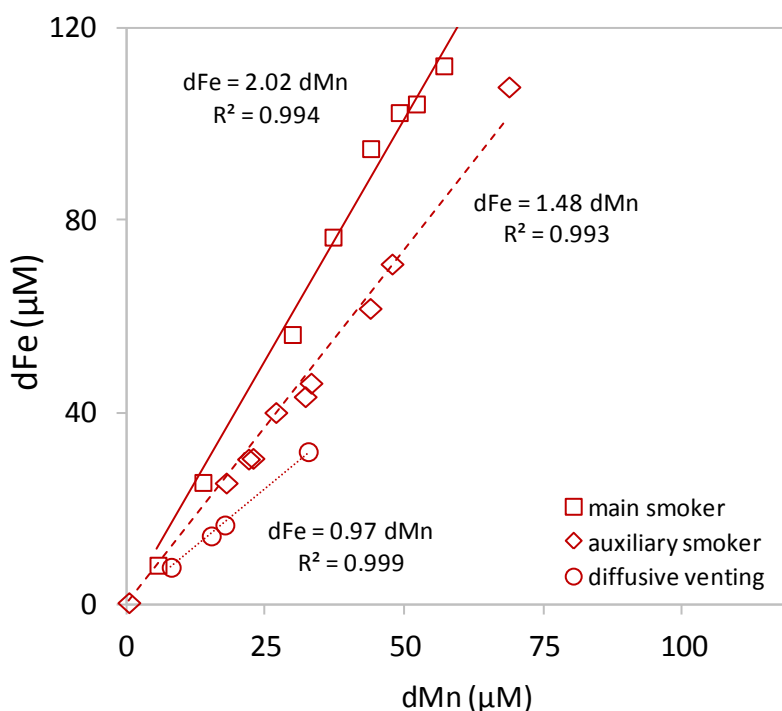


Figure IV-4. Dissolved Fe concentrations (dFe) as a function of dissolved Mn concentrations (dMn) at the main smoker, auxiliary smoker and diffusive smoker of Aisics.

Table IV-4. Dissolved and particulate Fe, Zn and Cu concentrations measured at the main smoker of Aisics (26 July 2014).

T (°C)	dMn (μM)	dFe(μM)	pFe (μM)	dCu (μM)	pCu (μM)	dZn (μM)	pZn (μM)
12	5.68	8.29	0.56	0.037	0.13	0.64	0.20
27	13.75	25.55	2.12	0.028	1.11	0.381	1.74
52	29.82	56.39	1.63	0.057	1.43	0.487	1.15
62	37.13	76.69	4.51	0.068	2.57	0.290	3.25
69	43.90	95.14	2.97	0.073	2.97	0.254	4.96
90	49.03	102.7	5.59	0.022	4.00	0.095	5.42
82	52.12	104.5	5.28	0.278	4.44	0.447	6.60
103	57.04	112.4	4.84	0.090	3.53	0.175	5.49
127	88.13	188.1	6.36	0.158	5.47	0.200	7.83
158	104.2	199.0	8.37	0.207	5.89	0.234	8.61

Table IV-5. Labile sulfide (ΣS) and Fe(II) data obtained at the main smoker of Aisics after *in situ* measurements with the CHEMINI analyser.

T (°C)	ΣS (μM)	T (°C)	Fe(II)
4.1	12.8	4.6	1.30
5.2	0.98	9.6	6.23
9.5	1.70	20.5	12.5
12.1	5.29	27.6	21.0
17.2	27.7	39.1	31.2
21.9	7.28	44.9	43.8
26.1	40.5	64.8	48.7
31.1	62.6	100.7	94.4
39.1	89.4		
41.4	132.4		
47.0	138.1		
52.6	120.7		
57.6	118.5		
63.9	125.3		
78.0	184.6		
85.7	124.6		
90.9	134.2		
97.1	171.8		
107.0	185.5		
108.5	191.4		
121.0	168.9		
131.0	205.4		
132.9	173.4		
153.8	186.9		

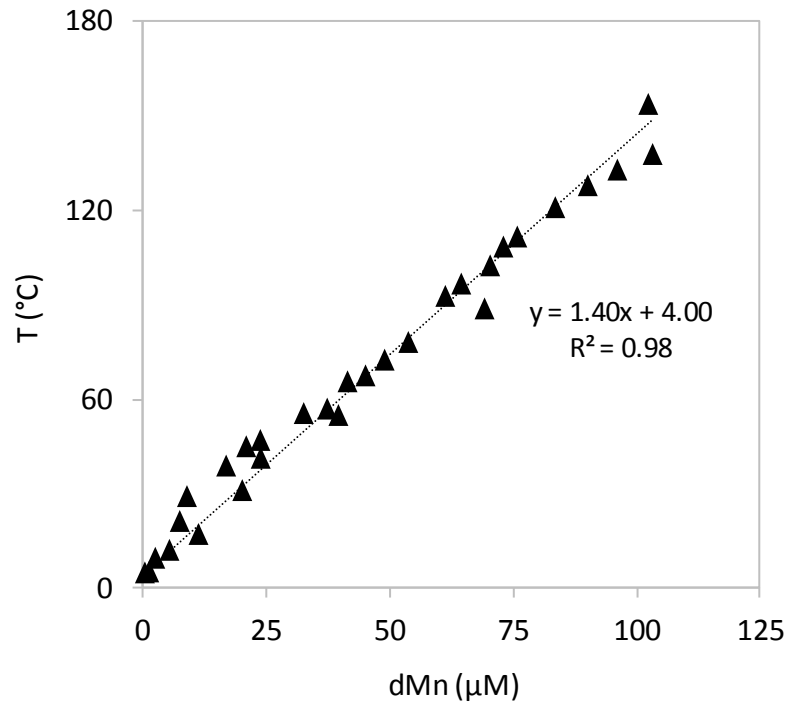


Figure IV-5. dMn-T relationship obtained at the main smoker of Aisics with the PEPITO sampler.

IV.3.4. Implications of our findings and new constraints on the Fe budget

In order to place our findings obtained at vent discharges in a more global perspective, we compared our dFe results with those reported in the water column above the MAR (James & Elderfield, 1996; Bennett et al., 2008; Saito et al., 2013; Hatta et al., 2015) and up to 500 km away from the ridge axis including recent GEOTRACES expeditions (Fitzsimmons et al., 2013; Saito et al., 2013; Hatta et al., 2015) (Figure IV-6). Dissolved manganese, whose removal rate is considerably slower than the emplacement of neutrally-buoyant plumes, can be confidently used as a conservative tracer across a wide range of dilutions, i.e. until a dilution factor of $\sim 100,000$ (corresponding to dMn concentrations of $\sim 0.01 \mu\text{M}$; Radford-Knoery et al., 1998). For higher dilution factors, it only permits a comparison of the hydrothermal iron reactivity relative to that of manganese. Therefore, other conservative tracers, such as ^3He in excess, need to be used over basin-scale transport (Resing et al., 2015). Nevertheless, our datasets bridge a gap between hydrothermal end-member and water column anomalies reported in neutrally-buoyant plumes above the MAR (typically 200-400 m above hydrothermal discharge areas). Above TAG and Snakepit, the reported dissolved and particulate Fe concentrations (James & Elderfield, 1996; Hatta et al., 2015; Ohnemus & Lam,

2015) indicate that the neutrally-buoyant plume is depleted by 15% and 25% in total Fe at TAG and Snakepit, respectively (see Table IV-6 for calculation details). This should represent a maximum value if considering the above-mentioned mixing with secondary venting depleted in iron. Above TAG, Fe-hosted particles essentially consist in ferrihydrite, with no evidence for Fe-bearing sulfides (Ohnemus & Lam, 2015). These data and observations above TAG and Snakepit are in line with our findings that a very small fraction of hydrothermal Fe (<10%) is precipitated as sulfide. Oxidation of Fe(II) is thus the major mechanism to consider for hydrothermal iron removal, even for common basalt-hosted systems characterized by low Fe:H₂S ratios.

Table IV-6. Dissolved and particulate Fe concentrations obtained in the neutrally buoyant plume of TAG and Snakepit. Data from cruise CD-77 are from James and Elderfield (1996); data from cruise Geotraces-GA03 are from Hatta et al. (2015) and Ohnemus and Lam (2015). A regression with the least square method with these data gives $d\text{Fe}+p\text{Fe}=6.8 d\text{Mn}$ ($R^2=0.88$) at TAG and $d\text{Fe}+p\text{Fe}=4.3 d\text{Mn}$ ($R^2=0.89$) at Snakepit. When compared to the Fe:Mn ratio of their relative well-focused black smoker source, i.e. 8.0 at TAG and 5.7 at Snakepit (James and Elderfield, 1996), about 15% and 25% of Fe is “missing” in the neutrally buoyant plumes of TAG and Snakepit, respectively.

Site/Cruise	Depth (m)	dMn (nM)	dFe (nM)	pFe (nM)
TAG				
CD-77	3579	2.4	5.4	10
CD-77	3567	2.8	6.9	18
CD-77	3612	3.3	13	14
CD-77	3107	4.7	16	15
CD-77	3420	6	18	21
CD-77	3337	6.5	15	29
CD-77	3082	8.6	20	41
CD-77	3294	11	25	20
CD-77	3376	11	43	31
CD-77	3413	18	50	61
CD-77	3206	22	97	76
CD-77	3520	23	28	95
Geotraces GA03	3419	17.3	51	72
Geotraces GA03	3330	18.6	37	96
Geotraces GA03	3274	14.1	46	36
Geotraces GA03	3252	18.3	67	98
Snakepit				
CD-77	3455	1.4	6.3	6.5
CD-77	3305	3	7.3	18
CD-77	3340	3.6	13	12
CD-77	3376	4.6	15	9.1
CD-77	3351	5.8	24	8.3
CD-77	3372	7.5	20	22
CD-77	3363	7.8	20	19
CD-77	3384	10	24	15
CD-77	3364	11	35	20
CD-77	3348	13	34	19
CD-77	3354	18	42	16
CD-77	3371	24	47	34
CD-77	3335	32	87	69

The global flux of hydrothermal Fe required to sustain the worldwide dissolved Fe distributions is $4.1 \pm 0.3 \text{ Gmol y}^{-1}$ (Resing et al., 2015). Alternatively, German et al. (2015) estimated a Fe flux from focused hydrothermal venting in the range of $0.05\text{-}0.9 \text{ Gmol y}^{-1}$ and proposed that the remaining $3.2\text{-}4.05 \text{ Gmol y}^{-1}$ corresponds to diffuse hydrothermal venting. However, based on our data and those in the literature, we propose to reconsider the different ratios used (German et al., 2015) to estimate the flux from focused venting. This includes, for example, the assumption that 50% of hydrothermal Fe is rapidly removed as polymetallic sulfides in the initial stage of mixing as well as a very small fraction of Fe (i.e. $<1\%$) escapes pyrite precipitation at higher dilution by local deep-water (Sander & Koschinsky, 2011). Indeed, our data and other observations indicate that the removal of Fe in sulfidic minerals does not exceed 10% in the first meters of the buoyant plume and is below 20% at neutrally buoyant plumes such as TAG. In order to better constrain the processes controlling the dispersion of hydrothermal Fe in the water column, a future challenge is to study hydrothermal fields at larger scales, by taking into account the wide variety of emissions, i.e. focused and diffuse venting, and by acquiring data over the entire mixing gradient. In particular, we believe that the in-situ filtration approach will be helpful to identify the processes acting within the poorly known upper part of the buoyant plume.

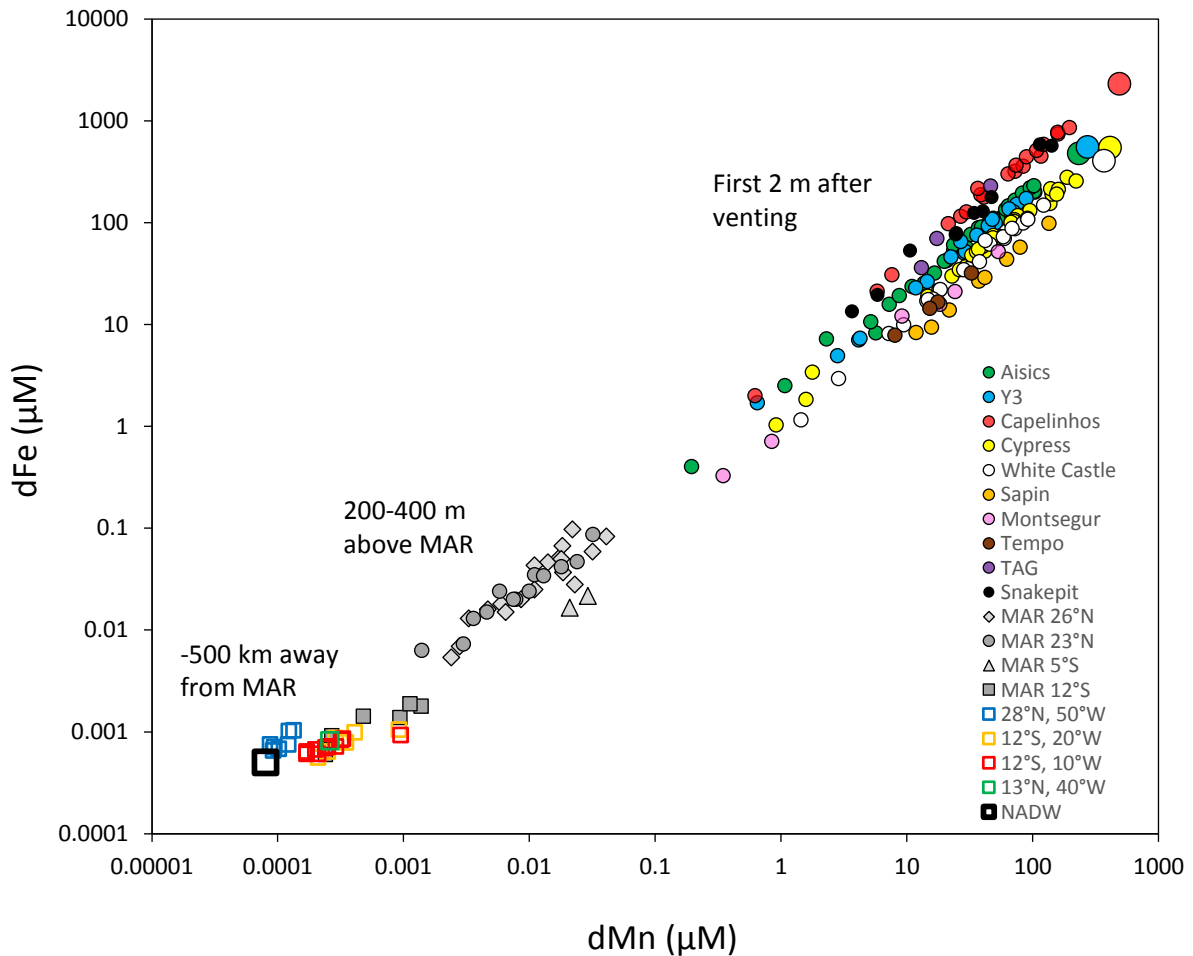


Figure IV-6. Dissolved Fe concentrations as a function of dissolved Mn concentrations along the continuum mixing gradient from hydrothermal solutions of the Mid-Atlantic Ridge (MAR) to North Atlantic Deep Waters (NADW). From right to left: hydrothermal solutions (bigger colored circles, our study); buoyant plumes in-situ filtered at Lucky Strike (37°N), TAG (26°N) and Snakepit (23°N) fields (white and colored filled circles, our study); neutrally-buoyant plumes 200-400 m above MAR at 26°N, 23°N, 5°S and 12°S (grey filled symbols, from refs: James & Elderfield, 1996; Bennett et al., 2008; Saito et al., 2013; Hatta et al., 2015), water-column anomalies reported ~500 km away from MAR axis at 28°N and 12°S (colored open squares, from refs: Fitzsimmons et al., 2013; Saito et al., 2013; Hatta et al., 2015). NADW indicates concentrations in the North Atlantic Deep Waters (seawater end-member, from ref: Hatta et al. (2015)). Note that different cut-off were used to define the dissolved fraction in these studies, i.e. 0.2 μm (Hatta et al., 2015), 0.4 μm (James & Elderfield, 1996; Bennett et al., 2008; Fitzsimmons et al., 2013; Saito et al., 2013) and 0.45 μm (this study). However very high consistency in dFe measurements is generally observed when these different pore sizes are compared (Fitzsimmons & Boyle, 2012).

IV.4. Conclusion

The dissolved-particulate partition of Fe after *in situ* filtration was reported for the first time in the early buoyant plume of several smokers at the Lucky Strike, TAG and Snake Pit vent fields, on the Mid-Atlantic Ridge. Compared to the chemical composition of the end-members, hydrothermally sourced Fe was strictly conservative in the mixing zone sampled. Furthermore, Fe was mostly found in the dissolved fraction (> 90%) the remaining part (< 10%) being precipitated as Zn-rich and Cu-rich sulfides. At Aisics, TAG and Snakepit, auxiliary smokers as well as diffuse venting generally displayed Fe-depleted hydrothermal fluids, indicating precipitation of Fe before discharge. These results provide new insight about the behavior of Fe in the proximal plume.

Acknowledgments

This letter is dedicated to the memory of our colleague and friend Benoît Pernet-Coudrier, who died tragically in January 2016. We thank the captains, crew of the Pourquoi Pas? and the Victor 6000 ROV for their assistance at sea, Mathilde Cannat and Jérôme Blandin coordinators of the projects and cruises, Stefan Lalonde for comments, Rachael James for making available her dataset, Nicolas Gayet for help in collecting the samples, Julie Tourolle for bathymetric map, Céline Liorzou, Marie-Laure Rouget and Claire Bassoulet (PSO) for ICP-AES and ICP-MS measurements and to the two reviewers for their constructive comments and helpful suggestions on an earlier version of the manuscript. We acknowledge financial support from the French ANR Luckyscales project (ANR-14-CE02-0008-02) and the EU project EMSO (<http://www.emso-eu.org/>). Supporting data are included as a table in an SI file; any additional data may be obtained from M Waeles (email: waeles@univ-brest.fr).

**Chapitre V. Répartition dissous –
particulaire effective des métaux dans le
mélange**

L'objectif de cette étude était de mieux contraindre les processus chimiques impliquant le fer, le cuivre, le zinc, le baryum et le calcium dans le mélange fluide hydrothermal – eau de mer sur six fumeurs du champ hydrothermal Lucky Strike. Il s'agissait également d'étudier la variabilité spatiale des concentrations de ces éléments sur ce champ hydrothermal.

Ce chapitre présente donc la répartition dissous-particulaire de Fe, Ba, Ca, Cu et Zn sur six fumeurs du champ hydrothermal Lucky Strike : Capelinhos, Aisics, Y3, Cypress, White Castle et Sapin. Les différences de compositions chimiques observées entre ces six fumeurs dans le mélange, principalement entre Capelinhos et les autres sites proches du lac de lave, sont également discutées. En outre, ce chapitre aborde les processus de précipitation (sulfures, sulfates) se produisant à différents degrés de mélange.

Ces résultats sont présentés sous forme de publication prochainement transmise à l'ensemble des co-auteurs. D'autres résultats sur la variabilité interannuelle des éléments étudiés sont également présentés en Annexe.

Metal partitioning after in-situ filtration at deep-sea vents of the Lucky Strike hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 37°N)

L. Cotte^{1,2}, M. Waeles¹, V. Chavagnac³, C. Cathalot⁴, E. Pelleter⁴, A. Laës-Huon⁵, R. D. Riso¹ and P.-M. Sarradin²

Corresponding authors: Laura Cotte and Matthieu Waeles (laura.cotte@ifremer.fr; waeles@univ-brest.fr)

¹Université de Bretagne Occidentale, LEMAR UMR-CNRS 6539, IUEM, place Copernic, 29280 Plouzané, France ; ²Ifremer, Etude des Ecosystèmes Profonds (EEP/REM), ZI de la Pointe du Diable, CS 10070, 29280 Plouzané, France ; ³Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse, GET UMR-CNRS 5563, Université de Toulouse, 31400 Toulouse, France ; ⁴Ifremer, Géosciences Marines (GM/REM), ZI de la Pointe du Diable, CS 10070, 29280 Plouzané, France ; ⁵Ifremer, Laboratoire Détection, Capteurs et Mesures (DCM/RDT/REM), ZI de la Pointe du Diable, CS 10070, 29280 Plouzané, France.

Abstract

Metal partitioning as well as processes occurring in the early mixing of hydrothermal vent fluids with seawater are still not well constrained. In this study, we report on the partitioning of five major metals (Fe, Cu, Zn, Ba and Ca) between the dissolved (< 0.45 μm) and particulate phases (> 0.45 μm) in the buoyant plume of six black and clear smokers from the Lucky Strike hydrothermal field (37°N, MAR). Using *in situ* filtration, we show that chemical changes are limited in the hottest part of the plume (50–150°C, dMn > 50 μM). In this area, metal partitioning display a chemical signature similar to that of the end-member, suggesting that it is mainly driven by subsurface processes. However, as the hydrothermal fluid progressively mixes with seawater (4–50°C, dMn < 50 μm), metal partitioning is affected by different precipitation and oxidation processes. While the contribution of sulfide minerals (mainly chalcopyrite and sphalerite) decreases with fluid dilution, molar ratios normalized to Fe in the particles and calculated mineralogy highlight an important precipitation of anhydrite. Our data about S and Mg in particles also suggests the presence of Mg-bearing sulfate minerals. Furthermore, the onset of Fe oxides formation is noticeable in the coldest part of the mixing gradient. This contribution shows that *in situ* filtration is of crucial importance for the study of particles, as some minerals such as anhydrite, which were previously dissolved upon cooling of samples but assumed to occur *in situ*, were quantified here in the buoyant plume. We thus provide new insights on chemical processes occurring in the mixing, particularly in the colder part which appears to be the most reactive area of the buoyant plumes.

V.1. Introduction

Hydrothermal circulation originates from percolation and heating of seawater through the basaltic rocks of the oceanic crust (Alt, 1995). Since the first chemical analysis of vent plumes (Corliss et al., 1979; Edmond et al., 1979a, 1982), the geochemistry of hydrothermal fluids has been extensively studied. The chemical composition of the end-member hydrothermal fluids is controlled by the extent of water/rock interactions, the occurrence of phase separation processes (Von Damm et al., 1995) and the degree of subsurface mixing with seawater (Edmond et al., 1979b). The early plumes discharged from the crust include many different metal species, mostly reduced, inorganic and possibly organic, that have been measured either in the dissolved or in the particulate phases (James & Elderfield, 1996; Field & Sherrell, 2000; Sarradin et al., 2008; Klevenz et al., 2011; Sands et al., 2012; Gartman et al., 2014; Findlay et al., 2015).

Particulate metals form as soon as the mixing between the hot and reduced hydrothermal fluid and the oxygenated deep seawater initiates. Polymetallic sulfides are the first to form, trapping mainly Fe(II) and other chalcophiles elements such as Cu and Zn (Feely et al., 1987; Trocine & Trefry, 1988; Mottl & McConachy, 1990; Klevenz et al., 2011; Breier et al., 2012) while, in the aging plume, the oxidation of the remaining dissolved Fe(II) later leads to the precipitation of iron oxides (Rudnicki & Elderfield, 1993; Field & Sherrell, 2000). Such oxides are of great importance in the hydrothermal fluid–seawater mixing as they are efficient scavengers of oxyanions and rare earth elements (Feely et al., 1990a; b, German et al., 1990, 1991, Feely et al., 1994, 1998; Breier et al., 2012). Consequently, iron oxides phases partly control the chemical composition of the plume along its dispersion in the water column. Conductive cooling of the hydrothermal fluid can also drive some precipitation processes before discharge.

These various precipitation processes were initially assumed to be exclusive and to drastically limit the input of hydrothermally sourced metal to the deep ocean (Mottl & McConachy, 1990; German et al., 1991). However, there are now increasing evidences that a significant part of some metals (e.g. Fe and Cu) can be stabilized either as dissolved and particulate organic complexes (Sander et al., 2007; Bennett et al., 2008; Toner et al., 2009; Hawkes et al., 2013a) or as inorganic sulfide nanoparticles (Hsu-Kim et al., 2008; Yücel et al., 2011; Gartman et al., 2014). Hence, with their low global density or size, such complexes or

particles enable the input of metals (e.g. Mn, Fe and possibly Zn) to the ocean at great distances from the vent source (Resing et al., 2015; Roshan et al., 2016; Fitzsimmons et al., 2017).

While the fate of metals, particularly Fe, has been largely studied in the distal hydrothermal plumes (e.g. Nishioka et al., 2013; Saito et al., 2013; Fitzsimmons et al., 2014; Hatta et al., 2015; Resing et al., 2015), the behavior of metals in the early stage of mixing, i.e. in the first centimeters to meter of venting, is still little documented (Sarradin et al., 2008; Klevenz et al., 2011; Gartman et al., 2014; Findlay et al., 2015). Yet, the buoyant plume corresponds to the area where hydrothermally sourced metals are assumed to undergo extreme chemical changes due to the steep gradients of temperature, oxygen and pH at very small scales (< cm). It appears thus crucial to keeping up research on the geochemistry of metals in this area, especially because recent stable isotope studies have shown that reaction pathways involving metals such as Fe are much more complicated than thought hitherto (Rouxel et al., 2016; Toner et al., 2016).

The aforementioned studies of the geochemistry of metals in the buoyant plume have enabled to assess metal partitioning between the dissolved (< 2 or < 0.2 μm) and the particulate (> 2 or > 0.2 μm) fractions. They have also confirmed that most of minerals are formed close to the vent orifice (Sarradin et al., 2008; Klevenz et al., 2011; Gartman et al., 2014; Findlay et al., 2015). For instance, the more recent ones have shown that Fe and Mn are mainly found as dissolved species (< 0.2 μm), whereas Cu and Zn mostly occur as particles (> 0.2 μm) (Klevenz et al., 2011; Findlay et al., 2015). A further analysis of the < 0.2 μm fraction has finally highlighted the importance of sulfide nanoparticles in several hydrothermal vents from the Mid Atlantic Ridge (Gartman et al., 2014). Among these compelling studies, only one has performed *in situ* filtration, though with a higher filter porosity of 2 μm (Sarradin et al., 2008) whereas the three others have filtered on board at 0.2 μm (Klevenz et al., 2011; Gartman et al., 2014; Findlay et al., 2015). However, the *in situ* filtration has been recently shown to restrict the chemical changes potentially occurring upon sample recovery, such as precipitation of additional Cu-Zn sulfides or Fe oxides (Cotte et al., 2015). As a consequence, results from these previous studies could be potentially biased by the precipitation and redissolution of particles which could occur after sampling. This issue has been noticed by Klevenz et al. (2011) while cooling of their samples until on board filtration to be performed.

Such biases could have important implications for the fate of other elements such as rare earth elements or oxyanions which are involved in the reactions occurring at deep sea vents.

Using *in situ* filtration, a previous survey on the partitioning of Fe, Cu and Zn has recently reported that the precipitation of Fe was limited in the early mixing (4–150°C) and that the resulting minerals were mainly Zn or Cu-rich sulfides mineral such as chalcopyrite or sphalerite/wurtzite (Waeles et al., 2017). However, the results presented for Cu and Zn were limited to one smoker. Here we report on the partitioning of five metals (Fe, Cu, Zn, Ba and Ca) in the early mixing of six black and clear smokers from the same vent field. A new set of geochemical data from a recent sampling year is also included. A particular attention is now given to the chemical processes potentially affecting the speciation of particulate metals upon mixing. For that purpose, other elements from the particulate phase are also discussed, namely S, Mg and Sr. Our objective is thus to i) better understand the processes which drive metal partitioning along the mixing gradient, ii) explain the differences in fluid chemistry observed between the six smokers studied and iii) quantify the mineralogy of vent fluid particles to better constrain the chemical changes occurring in the mixing gradient.

V.2. Material and methods

V.2.1. Location of sampling

Hydrothermal fluid sampling was performed on the buoyant plume of 6 vent smokers, i.e. Capelinhos, Y3, Aisics, White Castle, Cypress and Sapin, located at the Lucky Strike vent field (37°N, MAR, Figure V-1) during three oceanographic campaigns (Momarsat 2014, Momarsat 2015 and Momarsat 2016) on the two RV Pourquoi Pas? and the Atalante. The geological settings of the Lucky Strike hydrothermal vent field were described elsewhere (Humphris et al., 2002; Ondréas et al., 2009). Briefly, the main Lucky Strike hydrothermal field (MLSHF) is situated at the summit of a central volcano, just above the axial magma chamber (AMC) located at ~ 3.4 kmbsf (Singh et al., 2006; Combier et al., 2015). Vents from the MLSHF are clustered around a fossil lava lake which previously led to a reorganization of the hydrothermal circulation due to the resulting lower permeability of the crust (Humphris et al., 2002). Capelinhos is located at ~ 1.5 km east of the MLSHF (Escartin et al., 2015). All hydrothermal vents from the Lucky Strike vent field are basalt-hosted systems. An overview of the buoyant plumes sampled is presented in chapters II and IV.

V.2.2. Fluid collection and sample processing

All equipment needed for sampling and filtration was rigorously washed with diluted hydrochloric acid (pH 2, Suprapur, Merck) and rinsed with ultrapure water (Milli-Q element system) before use. Samples from the mixing zone were filtered *in situ* using the PEPITO sampler (Sarradin et al., 2007) implemented on the ROV Victor 6000. The sampling strategy in the mixing zone has already been described in Waeles et al. (2017). In a nutshell, hydrothermal samples were pumped into 2L-PVC/DEHP blood bags (Terumo, sterile treated by ethylene oxide, 1BDT200BM) with on-line filtration at 0.45 μm (HATF, Millipore) from the seawater-dominated to the hydrothermal-dominated part of the mixing zone (4°C to ~ 150°C). Immediately after retrieval, hydrothermal samples were processed in the chemical lab on board (clean lab, P100 000). Each bag was then sub-sampled, the aliquots for the analysis of bulk dissolved metal concentrations being stored in acid-cleaned 15 mL-polypropylene tubes (Elkay). The 0.45- μm porous membrane filters were stored in polystyrene petri-slides (Millipore). Aliquots and filters were then directly frozen at -4°C until the onshore analyzes of the dissolved (< 0.45 μm) and particulate concentrations (> 0.45 μm), respectively.

In addition to the PEPITO sampling, free inorganic sulfides ($\Sigma\text{S} = \text{HS}^- + \text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{S}$; Le Bris et al., 2000) were measured *in situ* using a chemical miniaturized analyzer (CHEMINI; Vuillemin et al., 2009). The *in situ* measurement was based on flow injection analysis with a colorimetric detection (methylene blue method). A calibration of the analyzer was performed *in situ* at the beginning and at the end of each dive using S(-II) stock solutions. Hydrothermal samples were pumped without any filtration and the signal acquisition (~ 3 min) was initiated at the same time as the PEPITO sampling (the same titanium-Silicon cannula is used for both PEPITO and CHEMINI). The chemical species analyzed corresponded to an operationally defined fraction of sulfides, herein called free inorganic sulfides. This fraction included the dissolved and particulate sulfides in unfiltered seawater that are labile enough to react with methylene blue at pH 4.7 (acetate buffer). Finally, the *in situ* concentration of dissolved oxygen was monitored during each sampling using an optode (Aanderaa).

V.2.3. Determination of dissolved and particulate concentrations

Concentrations for dissolved and particulate Fe, Cu, Zn, Ba, and Ca (dFe, pFe; dCu, pCu; dZn, pZn; dBa, pBa and dCa, pCa, respectively) as well as concentrations for particulate Mn,

Mg and Sr (pMn, pMg and pSr) were assessed using sector field inductively coupled plasma (ICP) mass spectrometry (Element 2, Thermofisher, Pôle Spectrométrie Océan (PSO), Brest). Dissolved Mn and particulate sulfur concentrations (dMn and pS, respectively) were measured by ICP atomic emission spectrometry (Ultima 2, Horiba Jobin Yvon, PSO, Brest). The dissolved and particulate samples were diluted 20-fold in a 2.5% nitric acid solution or in ultrapure water (final concentration: 2.5 % nitric acid), respectively. Standards of dissolved elements were prepared in a solution of seawater depleted of trace metals (Safe-S, Geotrace reference sample, 2004), and diluted 20-fold in a 2.5% nitric acid solution. They were then spiked with a multi-element solution (AccuStandard; 29 elements; 10 mg.L⁻¹). The particulate standards were prepared from the aforementioned multi-element stock solution in a 2.5% nitric acid solution (Cotte et al., 2015). The filters digestion procedure is also described in Cotte et al. (2015). Dissolved and particulate concentrations were generally well above the limit of detection (LOD). Blanks, including ultrapure water processed in the PEPITO sampler, filter blanks and digestion blanks, were below the LOD. Concentrations were determined with a precision generally better than 3% (Mn, Ba, Sr), 4% (Fe, Cu, Zn), 2% (Ca, Mg) or 1% (S).

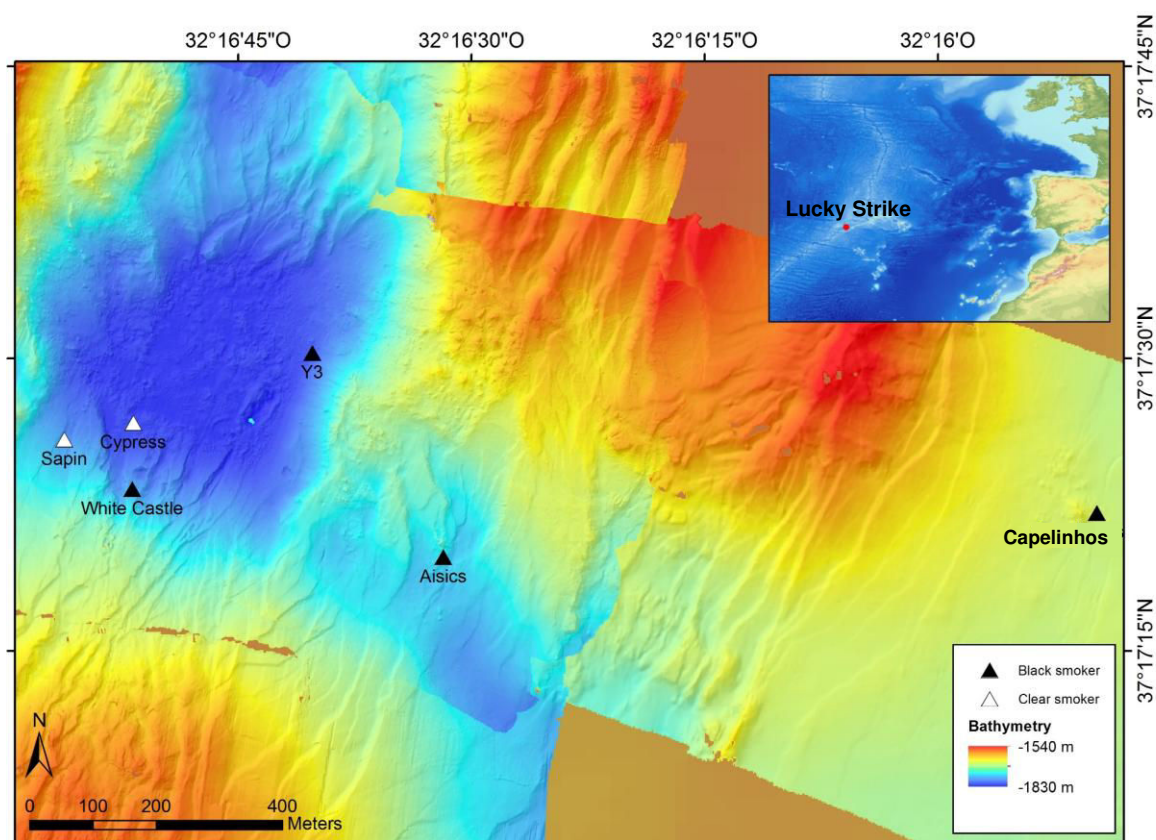


Figure V-1. Map of the black and clear smokers sampled at the Lucky Strike hydrothermal vent field.

V.3. Results

V.3.1. Characterization of the mixing gradient

Dissolved manganese (dMn) is used as a conservative tracer of the hydrothermal input owing to its slow reactivity with particles through the hydrothermal plume – seawater mixing gradient (Cowen et al., 1990; Field & Sherrell, 2000). Based on dMn concentrations in hydrothermal end-members (Leleu, 2017), the buoyant plumes sampled broadly corresponds to a dilution range of 1 to ~ 100 of the hydrothermal fluid in deep seawater with temperature ranging from 4 to ~150°C. Concentrations for dissolved and particulate Mn, Fe, Cu, Zn, Ba and Ca as well as bulk concentrations for pS, pMg and pSr are summarized in Table V-1 (2014 and 2015) and Table SV-1 (2016). Mean temperatures recorded during sampling are also provided. Samples show enrichment in dMn up to $4 \cdot 10^5$ fold compared to the Atlantic deep seawater (dMn ~ 0.5 nM; Yeats et al., 1992) which is typical of hydrothermal input at the early stage of mixing. In accordance with the slow reactivity of Mn toward particle formation, concentrations of pMn remain lower than 0.1 μM at all vent sites.

V.3.2. Metal partitioning in the early buoyant plume

V.3.2.1. Dissolved and particulate Fe, Cu and Zn

Partitioning of Fe, Cu and Zn between the dissolved and particulate fractions in the buoyant plume globally shows similar pattern among sites. At each vent site, dFe is dominant when compared to pFe (Figure V-2). Indeed, at sites from the MLSHF, dFe generally ranges from 1-2 μM to 100-200 μM whereas pFe concentration levels are one-to-two orders of magnitude below (range: < 0.5 to 14 μM). At Capelinhos, concentrations for dFe and pFe are particularly high with values up to 860 and up to 32 μM , respectively.

Unlike Fe, Cu and Zn are mainly found as particulate species. Concentrations for dCu and dZn never exceed 2 μM and are generally in the range of 0.01 to 1 μM at all vent sites (Table V-1). In the particulate pool, concentrations for pCu and pZn are relatively close to pFe, ranging from < 0.1 to 11 μM and from < 0.1 to 17 μM , respectively. Note that concentrations for pCu increase slightly up to 17 μM at Capelinhos whereas pZn remain similar relative to all sites.

As already reported at different vent fields from the MAR, i.e. Lucky Strike, TAG, or Rainbow (Findlay et al., 2015; Waeles et al., 2017), most of Fe therefore remains in the dissolved phase ($< 0.45 \mu\text{m}$) whereas Cu and Zn display higher affinity for particles and massively precipitate before or very soon after venting. The resulting Cu-bearing and Zn-bearing phases are established to be predominantly sulfides minerals (Feely et al., 1987, 1990a; Mottl & McConachy, 1990; Klevenz et al., 2011; Breier et al., 2012).

Interestingly, a spatial variability among bulk dissolved and particulate Fe and Cu concentrations, can be noticed from east to west of the LSHF (Figure V-2). A concentration gradient is indeed highlighted through a 6-fold decrease of the dFe to dMn ratios (R_{Fe}) from Capelinhos to Sapin (R_{Fe} from 4.65 to 0.72, resp.) as well as a decline in bulk pFe and pCu levels, westward (~ 30 to $< 5 \mu\text{M}$ and ~ 17 to $< 1 \mu\text{M}$, resp.). Therefore, Capelinhos displays the highest dFe concentrations which are up to $860 \mu\text{M}$ whereas Sapin exhibits the lowest dFe levels. Though to a lesser extent, vents located near the lava lake also show differences in fluid composition, especially in dFe, pFe and pCu (e.g. Y3 and White Castle, Figure V-2).

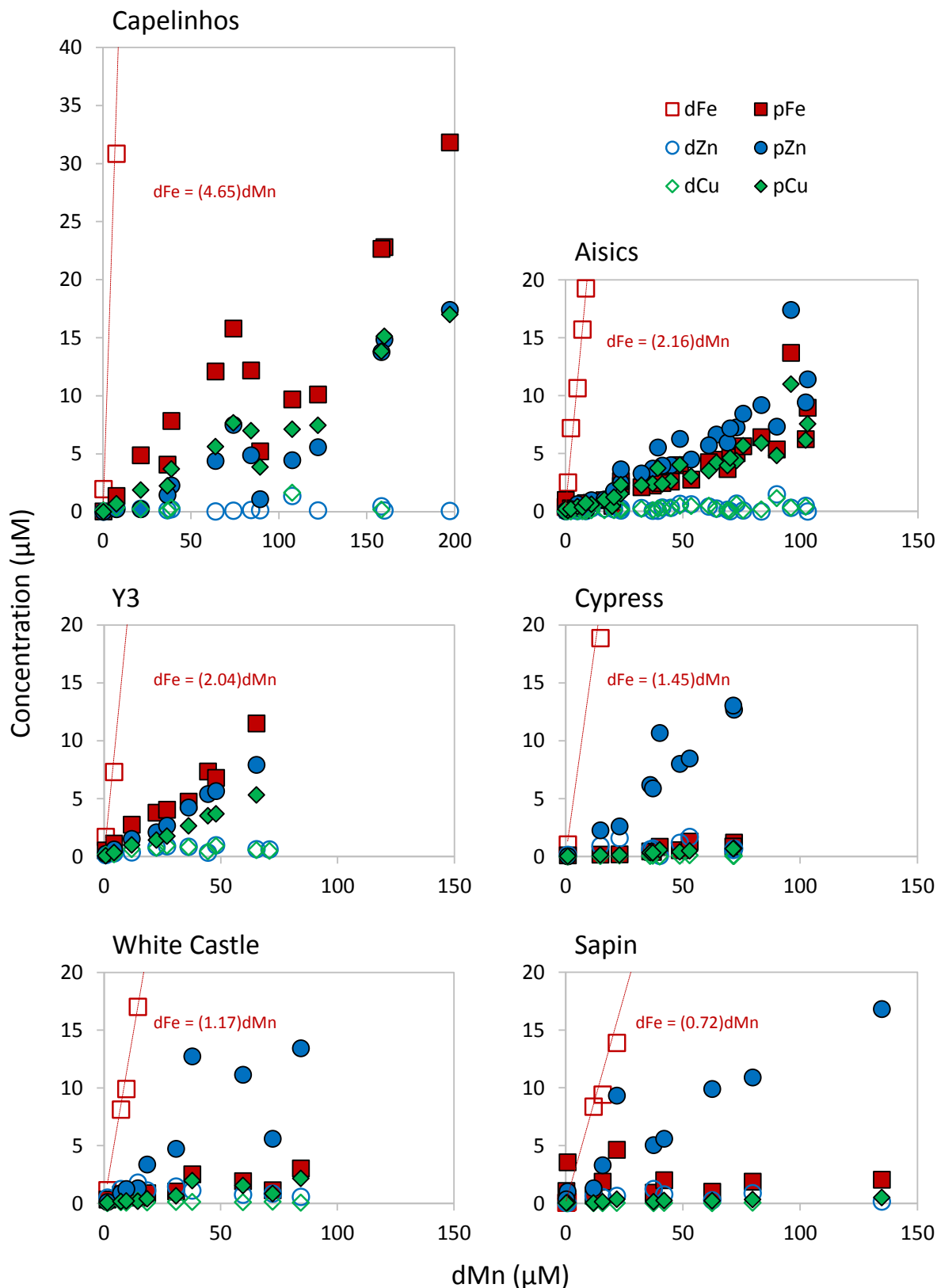


Figure V-2. Dissolved and particulate concentrations of Fe, Zn and Cu at the main smokers of Capelinhos (2015), Aisics (2015), Y3 (2015), Cypress (2015), White Castle (2014) and Sapin (2014) all located at the Lucky Strike vent field. For the full scale plots of dFe, the reader is referred to the corresponding graphs and data published in Waeles et al. (2017). Red dashed lines show linear regression (forced to 0) between Fe and Mn with the corresponding dFe to dMn ratios (R_{Fe}), also published in (Waeles et al., 2017). Note the differences in dMn scale for Capelinhos.

Table V-1. Dissolved and particulate concentrations for Mn, Fe, Cu, Zn, Ba and Ca in the early buoyant plume of Capelinhos, Aisics, Y3, Cypress, White Castle and Sapin from the Lucky Strike hydrothermal field (Momarsat 2014 and 2015). Particulate concentrations for S, Mg and Sr as well as mean temperature (recorded during sampling) are also provided.

Vent	Date of sampling	Sample	T °C	dMn µM	pMn µM	dFe µM	pFe µM	dCu µM	pCu µM	dZn µM	pZn µM	pS µM	dBa µM	pBa µM	dCa mM	pCa µM	pMg µM	pSr µM
Capelinhos Black smoker	20/04/2015	06602 A1	4.1	0.19	0.0004	1.98	0.052	0.142	0.018	0.033	0.026	6.95	0.12	n.d.	9.47	n.d.	n.d.	n.d.
		06602 A2	9.0	7.62	0.003	30.9	1.38	0.360	0.703	0.319	0.251	10.2	0.68	0.029	9.59	1.52	12.0	0.024
		06602 A3	20	21.38	0.006	97.4	4.89	0.251	1.90	0.285	0.251	15.5	1.79	0.024	10.5	1.35	10.2	0.021
		06602 B1	34	38.91	0.010	187	7.83	0.378	3.70	0.244	2.28	30.2	3.19	0.019	10.8	1.62	12.0	0.024
		06602 B2	41	36.66	0.008	216	4.09	0.140	2.26	0.158	1.46	37.7	3.66	0.007	8.00	0.970	7.43	0.014
		06602 B3	51	63.96	0.020	300	12.1	n.d.	5.62	0.061	4.40	44.8	5.01	0.021	10.9	1.51	9.82	0.021
		06602 C1	61	84.09	0.024	359	12.2	0.021	7.00	0.171	4.88	61.6	6.04	0.040	11.5	1.71	10.9	0.024
		06602 C2	73	74.11	0.019	367	15.8	n.d.	7.67	0.106	7.50	65.9	5.87	0.041	9.66	1.36	8.29	0.019
		06602 C3	80	89.34	0.040	441	5.23	n.d.	3.88	0.165	1.11	46.5	7.83	0.026	9.42	2.28	11.9	0.027
		06602 D1	89	107.6	0.072	512	9.69	1.65	7.12	1.379	4.46	72.3	8.54	0.042	11.1	4.98	28.3	0.059
		06602 D2	101	122.2	0.078	586	10.1	n.d.	7.47	0.133	5.58	96.1	9.26	0.038	11.3	4.86	27.8	0.059
		06602 D3	112	159.9	0.051	741	22.8	n.d.	15.1	0.130	14.9	121	10.2	0.097	12.6	1.57	7.52	0.024
		06602 E1	121	158.2	0.079	768	22.7	0.203	13.8	0.487	13.8	122	11.9	0.130	12.1	2.37	10.7	0.034
06602 E3	139	197.1	0.083	857	31.9	n.d.	17.0	0.087	17.4	148	11.7	0.059	12.5	2.42	11.3	0.028		
Aisics Black smoker	14/04/2015	02598 A1	5.3	1.08	0.001	2.50	0.172	0.019	0.079	0.117	0.110	13.2	0.56	0.013	9.07	3.01	20.5	0.040
		02598 A2	12	5.17	0.003	10.7	0.582	0.003	0.424	0.052	0.638	21.2	1.77	0.010	9.91	4.58	29.7	0.060
		02598 A3	17	11.06	0.005	23.6	0.753	0.110	0.616	0.273	0.972	12.5	4.09	0.011	10.4	2.52	14.1	0.031
		02598 B1	31	19.94	0.005	41.6	0.487	1.01	0.451	1.33	0.696	8.36	7.22	0.004	11.5	1.79	9.64	0.021
		02598 B2	41	23.67	0.021	52.8	2.21	0.205	1.53	0.282	2.48	18.7	7.85	0.046	12.0	3.70	17.3	0.042
		02598 B3	47	23.60	0.019	60.7	2.63	0.117	2.30	0.081	3.64	17.1	9.50	0.053	10.2	2.65	10.6	0.030
		02598 C1	57	37.16	0.011	89.1	2.25	0.112	2.39	0.066	3.70	16.2	12.29	0.046	13.8	2.01	7.25	0.023
		02598 C2	73	48.79	0.015	111	4.00	0.493	4.03	0.663	6.27	18.5	14.96	0.039	14.9	1.75	6.27	0.020
		02598 C3	68	44.92	0.010	98.9	2.59	0.280	2.63	0.325	4.01	15.7	14.11	0.040	14.1	1.64	5.41	0.018
		02598 D1	55	39.43	0.004	90.7	3.36	0.228	3.73	0.060	5.53	16.3	13.15	0.005	13.9	1.26	7.43	0.017
		02598 D2	97	64.33	0.020	146	4.47	0.192	4.22	0.254	6.66	23.6	19.01	0.065	16.6	2.19	7.00	0.025
		02598 D3	108	72.87	0.020	166	5.05	0.607	4.39	0.683	7.26	24.1	14.40	0.086	17.5	2.00	5.69	0.024
		02598 E1	121	83.39	0.028	195	6.42	0.169	5.92	0.003	9.21	30.7	21.07	n.d.	18.5	2.58	7.20	0.011
02598 E2	133	95.97	0.053	221	13.7	0.325	11.01	0.323	17.4	66.2	23.27	2.537	17.9	4.18	9.35	0.186		
02598 E3	154	102.2	0.019	230	6.24	0.400	6.16	0.487	9.43	39.5	23.72	0.103	19.6	2.52	9.91	0.030		

Table V-1. (continued).

Vent	Date of sampling	Sample	T	dMn	pMn	dFe	pFe	dCu	pCu	dZn	pZn	pS	dBa	pBa	dCa	pCa	pMg	pSr
			°C	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	mM	µM	µM	µM
Aisics Black smoker	21/04/2015	07603 A1	5.0	0.19	0.002	0.40	1.00	0.007	0.217	0.013	0.046	6.41	0.20	0.043	6.49	1.09	7.93	0.022
		07603 A2	9.6	2.31	0.001	7.21	0.285	0.009	0.215	0.093	0.208	6.90	0.93	0.008	8.55	1.31	10.4	0.019
		07603 A3	21	7.26	0.002	15.7	0.398	0.020	0.370	0.130	0.221	11.2	2.47	0.004	9.92	2.33	19.3	0.033
		07603 B1	29	8.72	0.002	19.3	0.720	0.017	0.731	0.035	0.111	7.65	3.10	0.006	9.62	1.29	9.93	0.017
		07603 B2	39	16.67	0.005	31.9	0.986	0.105	1.01	0.249	1.03	10.6	5.18	0.013	10.5	1.75	11.6	0.022
		07603 B3	45	20.75	0.004	42.4	1.23	0.106	1.23	0.183	1.78	9.28	6.89	0.015	11.7	1.14	7.11	0.014
		07603 C1	56	32.39	0.006	76.6	2.10	0.212	2.26	0.303	3.28	12.4	11.21	0.022	12.3	1.26	7.14	0.016
		07603 C2	66	41.28	0.011	89.1	2.46	0.300	2.37	0.344	3.96	15.1	12.82	0.031	13.2	1.66	7.76	0.020
		07603 C3	89	69.05	0.008	124	3.67	0.099	3.96	0.158	5.95	17.0	16.12	0.014	15.0	0.813	2.67	0.008
		07603 D1	78	53.60	0.007	107	2.75	0.463	3.03	0.613	4.49	14.6	13.38	0.029	14.1	0.927	3.82	0.012
		07603 D2	93	61.10	0.007	135	4.26	0.491	3.51	0.434	5.71	23.7	18.17	0.159	16.4	1.29	6.64	0.028
		07603 D3	103	70.19	0.010	149	4.68	0.067	4.62	0.017	7.19	22.9	16.48	0.051	16.5	0.972	3.38	0.013
		07603 E1	112	75.68	0.014	158	5.65	0.078	5.68	0.078	8.45	26.4	19.54	0.059	16.7	1.33	4.74	0.017
		07603 E2	128	89.97	0.014	182	5.36	1.15	4.83	1.49	7.32	25.4	15.30	0.061	17.7	1.32	4.30	0.016
07603 E3	138	103.1	0.019	202	8.96	n.d.	7.57	0.007	11.4	39.7	21.29	0.098	18.9	1.44	4.54	0.018		
Y3 Black smoker	25/04/2015	10606 A1	5.0	0.65	0.003	1.70	0.529	0.159	0.065	0.124	0.233	5.56	0.67	0.054	9.54	1.08	7.72	0.019
		10606 A2	10	4.26	0.003	7.31	1.12	0.189	0.341	0.273	0.613	11.1	1.82	0.085	9.61	2.78	7.49	0.033
		10606 A3	20	11.78	0.004	22.9	2.76	0.638	0.996	0.354	1.53	11.4	4.91	0.047	10.4	1.16	6.78	0.020
		10606 B1	32	22.43	0.005	46.2	3.79	0.753	1.41	0.800	2.09	12.5	8.99	0.033	12.6	1.11	6.12	0.017
		10606 B2	35	26.88	0.004	65.1	4.04	0.931	1.75	0.888	2.68	14.2	12.03	0.013	16.7	1.11	6.55	0.015
		10606 B3	50	36.17	0.009	75.5	4.75	0.805	2.65	0.841	4.24	22.2	13.02	0.073	14.8	1.82	8.29	0.027
		10606 C1	60	44.45	0.009	93.4	7.35	0.438	3.53	0.344	5.40	26.1	15.69	0.022	16.4	1.48	6.79	0.017
		10606 C2	69	47.85	0.014	108	6.81	0.912	3.68	0.968	5.65	31.1	7.69	0.068	15.2	2.06	8.40	0.025
		10606 C3	80	70.83	n.d.	128	n.d.	0.494	n.d.	0.623	n.d.	86.3	19.27	n.d.	18.1	n.d.	n.d.	n.d.
		10606 D1	89	65.22	0.016	136	11.5	0.549	5.32	0.636	7.92	47.2	25.29	0.090	18.2	2.03	7.26	0.025

Table V-1. (continued).

Vent	Date of sampling	Sample	T °C	dMn µM	pMn µM	dFe µM	pFe µM	dCu µM	pCu µM	dZn µM	pZn µM	pS µM	dBa µM	pBa µM	dCa mM	pCa µM	pMg µM	pSr µM
Cypres Clear smoker	23/04/2015	08604 A1	5.4	0.92	0.001	1.03	0.109	0.002	0.017	0.150	0.032	3.95	0.33	0.017	9.32	0.869	7.08	0.013
		08604 A2	14	14.76	0.003	18.9	0.173	0.038	0.126	0.924	2.27	5.31	3.91	0.010	10.2	0.803	6.14	0.011
		08604 A3	20	40.10	0.025	58.3	0.848	0.007	0.565	0.055	10.7	26.9	9.68	0.102	12.1	4.26	25.6	0.057
		08604 B1	25	22.96	0.003	29.9	0.197	0.093	0.135	1.58	2.61	7.06	6.00	0.007	11.0	1.10	7.90	0.015
		08604 B2	37	35.97	0.014	52.1	0.451	0.035	0.334	0.617	6.18	11.6	10.00	0.010	12.3	1.21	8.86	0.016
		08604 B3	50	37.15	0.006	55.0	0.402	0.064	0.317	0.691	5.90	9.68	9.74	0.009	12.5	0.737	4.82	0.009
		08604 C1	57	48.62	0.007	74.9	0.552	0.070	0.413	1.18	8.00	12.5	12.73	0.017	12.8	0.790	5.04	0.011
		08604 C2	64	71.72	0.019	107	1.21	0.055	0.691	0.671	12.7	19.6	16.65	0.107	14.6	1.46	4.78	0.022
		08604 C3	76	71.49	0.012	103	0.877	0.047	0.688	0.571	13.0	17.8	16.29	0.023	14.4	0.978	4.95	0.012
		08604 D1	95	52.80	0.010	69.2	1.29	0.106	0.483	1.71	8.47	19.6	11.46	0.186	12.7	2.95	5.58	0.040
White Castle Clear smoker	28/07/2014	11586 A1	6.1	1.44	0.001	1.15	0.35	0.020	0.056	0.520	0.125		0.94	0.026	9.31			
		11586 A2	13	7.22	0.006	8.13	0.79	0.097	0.180	1.26	0.892		2.86	0.091	9.65			
		11586 A3	23	14.49	0.006	17.0	0.50	0.260	0.199	1.81	1.31		5.05	0.037	10.6			
		11586 B1	32	9.46	0.009	9.92	0.76	0.069	0.211	0.956	1.25		3.39	0.043	10.3			
		11586 B2	42	18.44	0.010	22.1	0.89	0.078	0.395	1.13	3.38		6.31	0.028	11.0			
		11586 B3	45	30.83	0.007	35.2	1.05	0.129	0.658	1.47	4.74		7.78	0.072	12.4			
		11586 C1	61	72.27	0.016	87.1	1.15	0.157	0.855	0.849	5.61		11.49	0.107	15.0			
		11586 C2	76	59.53	0.024	70.1	1.94	0.104	1.56	0.758	11.1		10.02	0.098	13.1			
		11586 C3	99	37.81	0.029	41.5	2.52	0.123	1.97	1.12	12.7		9.41	0.169	12.3			
		11586 D1	125	84.36	0.027	98.9	3.04	0.060	2.16	0.567	13.4		11.70	0.119	16.0			

Table V-1. (continued).

Vent	Date of sampling	Sample	T °C	dMn µM	pMn µM	dFe µM	pFe µM	dCu µM	pCu µM	dZn µM	pZn µM	pS µM	dBa µM	pBa µM	dCa mM	pCa µM	pMg µM	pSr µM
White Castle Clear smoker	18/04/2015	04600 A1	4.57	0.02	0.002	0.56	0.551	0.02	0.025	0.26	0.149	10.9	0.23	0.307	9.20	1.84	13.9	0.050
		04600 A2	20.40	16.11	0.010	17.9	1.178	0.05	0.407	0.42	3.895	21.5	4.11	0.087	10.2	1.81	11.4	0.031
		05601 A1	6.46	2.87	0.004	2.93	0.556	0.02	0.072	0.24	0.434	22.2	1.23	0.165	10.0	2.62	16.9	0.047
		05601 A2	19.67	14.78	0.016	17.6	2.319	0.06	0.897	0.31	7.570	10.3	4.18	0.019	9.93	1.39	8.17	0.020
		05601 A3	32.55	28.48	0.005	34.4	0.419	0.09	0.251	0.61	2.245	19.5	7.94	0.351	11.9	1.59	7.31	0.048
		05601 B1	48.60	45.80	0.006	61.5	0.674	0.30	0.414	1.86	3.595	23.4	12.32	0.042	13.3	0.649	3.15	0.011
		05601 B2	58.86	42.16	0.022	66.8	1.370	0.22	0.924	1.27	7.959	24.0	13.34	0.031	10.8	2.71	15.4	0.035
		05601 B3	69.36	58.68	0.036	72.8	2.138	0.14	1.16	0.65	10.902	32.0	13.66	0.070	13.0	3.45	16.5	0.045
		05601 C1	92.68	68.85	0.013	87.7	1.354	0.07	0.671	0.14	6.034	31.7	15.17	0.050	14.8	1.11	4.07	0.015
		05601 C2	100.45	122.35	0.036	148	4.961	0.24	2.35	1.17	19.197	45.0	19.86	0.119	18.3	1.57	8.53	0.029
05601 C3	116.70	91.15	0.027	111	3.526	0.40	1.72	2.11	15.422	35.4	18.16	0.129	15.5	1.81	10.0	0.031		
05601 D1	112.90	91.67	0.020	108	2.124	0.12	1.13	0.57	10.317	31.5	19.27	0.046	15.5	0.798	4.08	0.012		
Sapin Clear smoker	21/07/2014	05580 A1	5.1	0.79	0.018	0.15	3.55	0.009	0.082	0.046	1.04		0.28	1.668	10.1			
		05580 A2	4.5	0.30	0.004	0.05	1.09	0.013	0.044	0.064	0.360		0.22	0.796	10.3			
		05580 A3	11	11.87	0.008	8.37	0.67	0.017	0.040	0.659	1.31		8.90	0.493	11.2			
		05580 B1	18	37.49	0.008	26.7	0.92	0.019	0.137	1.24	5.05		24.10	0.534	13.9			
		05580 B2	31	62.40	0.031	43.8	1.02	0.013	0.220	0.271	9.89		35.28	0.712	16.2			
		05580 B3	45	79.67	0.041	57.4	1.88	0.055	0.333	0.889	10.9		30.61	1.913	18.6			
		05580 C1	49	134.8	0.023	98.1	2.05	n.d.	0.506	0.159	16.8		45.56	2.664	24.1			
		05580 C2	70	21.82	0.026	13.9	4.65	0.034	0.367	0.659	9.33		9.17	1.965	11.6			
		05580 C3	80	15.71	0.010	9.42	1.89	0.011	0.142	0.543	3.30		8.30	0.598	11.0			
		05580 D1	90	41.94	0.009	28.9	2.00	0.038	0.247	0.784	5.60		15.04	0.805	14.4			

V.3.2.2. Dissolved and particulate Ba and Ca

Partitioning of Ba and Ca between the dissolved and particulate phases appears very similar among all sites, with Ba and Ca being mainly found in the dissolved fraction. Calcium is a major constituent of seawater (10.3 mM) and can be even more enriched in the hydrothermal fluid. As expected, dCa largely overlooks concentrations of dBa, pBa and pCa, with values globally ranging from ~ 10 to 24 mM in all fluids collected (Table V-1). Note that values for dCa which are lower than 10 mM are probably the result of an analytical artefact such as saturation of the mass spectrometer and will not be further discussed. Concentrations for dBa generally vary between 0.1 μM , i.e. close to the concentration in seawater, and 30 μM , excluding Sapin which displays a maximum concentration of 46 μM . Conversely, the particulate pool exhibits much lower concentrations. pCa globally ranges from 0.7 to 5 μM and pBa generally not exceeds 1 μM , except for Sapin where concentrations often reach ~ 2-3 μM . One exception can also be noticed at Aisics, where a concentration of ~ 3 μM has been measured for pBa in the first part of the mixing (dMn = 96 μM ; T ~ 130°C; Table V-1). This feature could result from the collection of a chimney fragment enriched in barium, such as barite, since the cannula is very close to the edifice at that point sampled.

The typical behavior of dissolved and particulate Ba and Ca observed in the mixing gradient of hydrothermal fluids from Lucky Strike is presented in Figure V-3, with the example of Aisics and Capelinhos. Interestingly, dCa and dBa display a nearly conservative behavior at all studied gradients. At first sight, no particular trend can be deduced from the bulk pBa concentrations because of the very low levels measured at all vent sites. Bulk pCa concentrations appear also to be uniform at all vent sites without significant variation (Figure V-3, Table V-1). Consequently, an examination of molar ratios in particles is needed to better discuss on the chemical changes involving pBa and pCa along the mixing gradient (see section V.3.4.).

The spatial variability of dissolved and particulate Ba and Ca concentrations among sites is not as marked as for Fe and Cu and only fluids from Capelinhos and Sapin can be distinguished from the 4 other sites (Figure V-4). At Capelinhos, lower concentrations of dBa and dCa are found and do not exceed 12 μM and 13 mM whereas vents from the MLSHF show enrichment up to 40 μM and 20 mM, respectively. At Sapin, the difference in fluid chemistry arises from slightly higher dBa concentrations (Figure V-4). Capelinhos thus

displays the lowest dBa and dCa concentrations whereas Sapin exhibits the lowest dFe and the highest dBa levels.

In summary, the most striking disparities in fluid composition are observed between Capelinhos and the western vents from the MLSHF. Such differences are also evident when considering the predominant elements in fluids, i.e. dFe, dBa and dCa (Figure V-4).

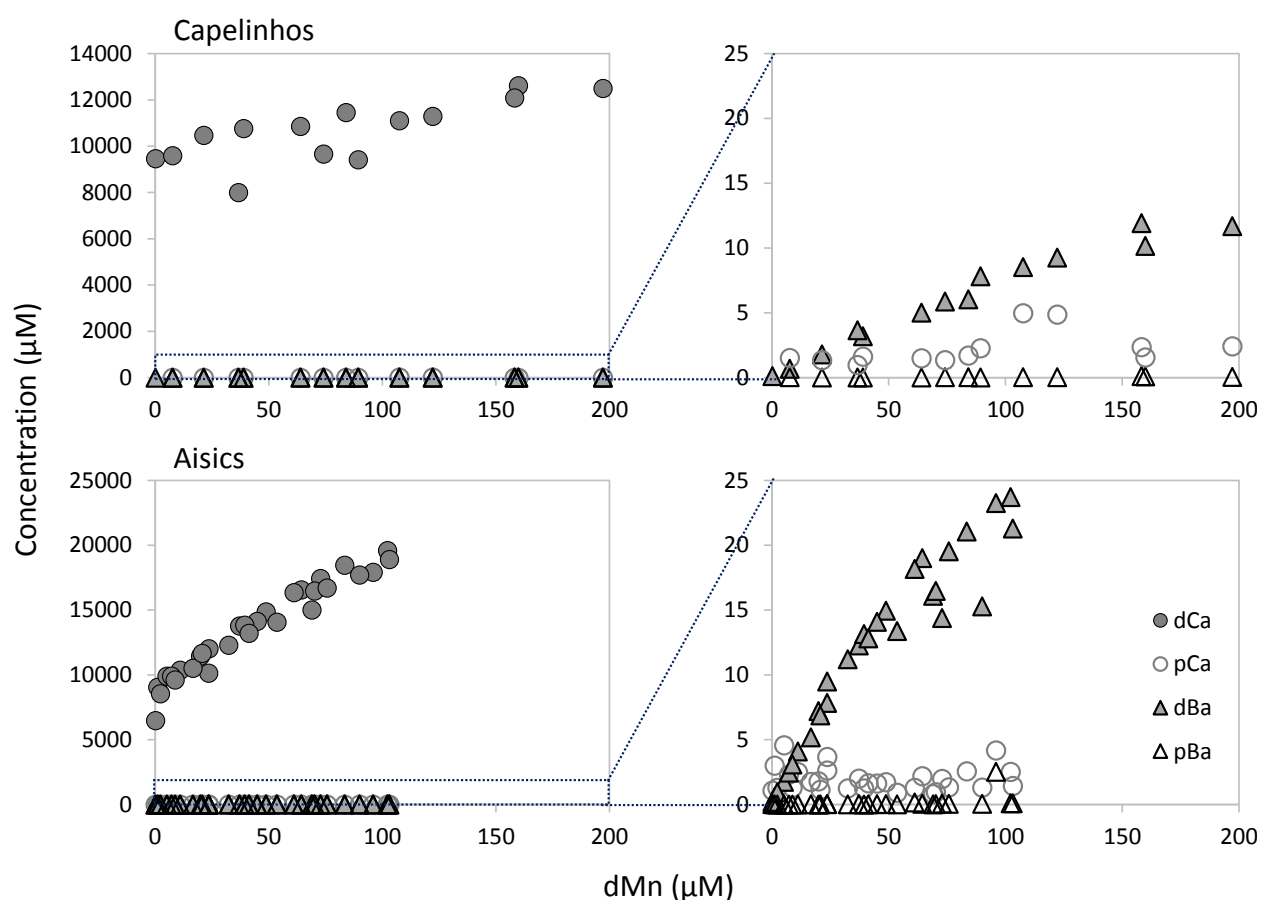


Figure V-3. Dissolved and particulate concentrations of Ba and Ca at the main smokers of Capelinhos (2015) and Aisics (2015). The 4 other sites show a similar partitioning than the one observed at Aisics.

V.3.3. Particulate sulfur over the early mixing

Concentrations of particulate sulfur (pS) are increasing towards the hydrothermal source at each vent site (Table V-1 and Figure V-5). Capelinhos exhibits the highest pS concentrations with levels ranging from 7 to 147 µM whereas concentrations measured at the MLSHF range from 6 to 70 µM, 6 to 90 µM, 4 to 27 µM and 10 to 45 µM at Aisics, Y3, Cypress and White

Castle, respectively. The pS data are thus quite high and generally overlook the pFe, pZn, pCu, pCa and pBa concentrations as shown in Figure V-5. What clearly appears among the elements being examined in the particulate pool is that the proportion of pS is greater than 50% through the whole mixing gradient at all vent sites studied. Similar features are found for samples collected in 2016 (Table SV-1). As proportion of pS is much higher than typical reduced-sulfur minerals, i.e. chalcopyrite, sphalerite or pyrite, the total pS measured must also include oxidized sulfur intermediate such as sulfate particles. In addition, a slight increase of the pS proportion with fluid dilution can be noticed at some sites (particularly Aisics). This pS increase is generally associated to an increase of the pCa proportion relative to the other metals, highlighting the occurrence of anhydrite minerals.

In the dissolved fraction, sulfur is present as sulfate originating from seawater (not determined in this study) and sulfide species from the hydrothermal fluid. The free sulfides measured *in situ* are not filtered and correspond to the dissolved and particulate sulfides sufficiently labile to be detected (see V.2.2.). Although this approach does not allow the assessment of sulfur partitioning between the particulate and dissolved phases, it should be pointed out that the ΣS concentrations are generally much higher than pS concentrations, except for Capelinhos (Table SV-2). This feature suggests quite important concentrations (micromolar to hundreds of micromolar) for dissolved reduced sulfur species.

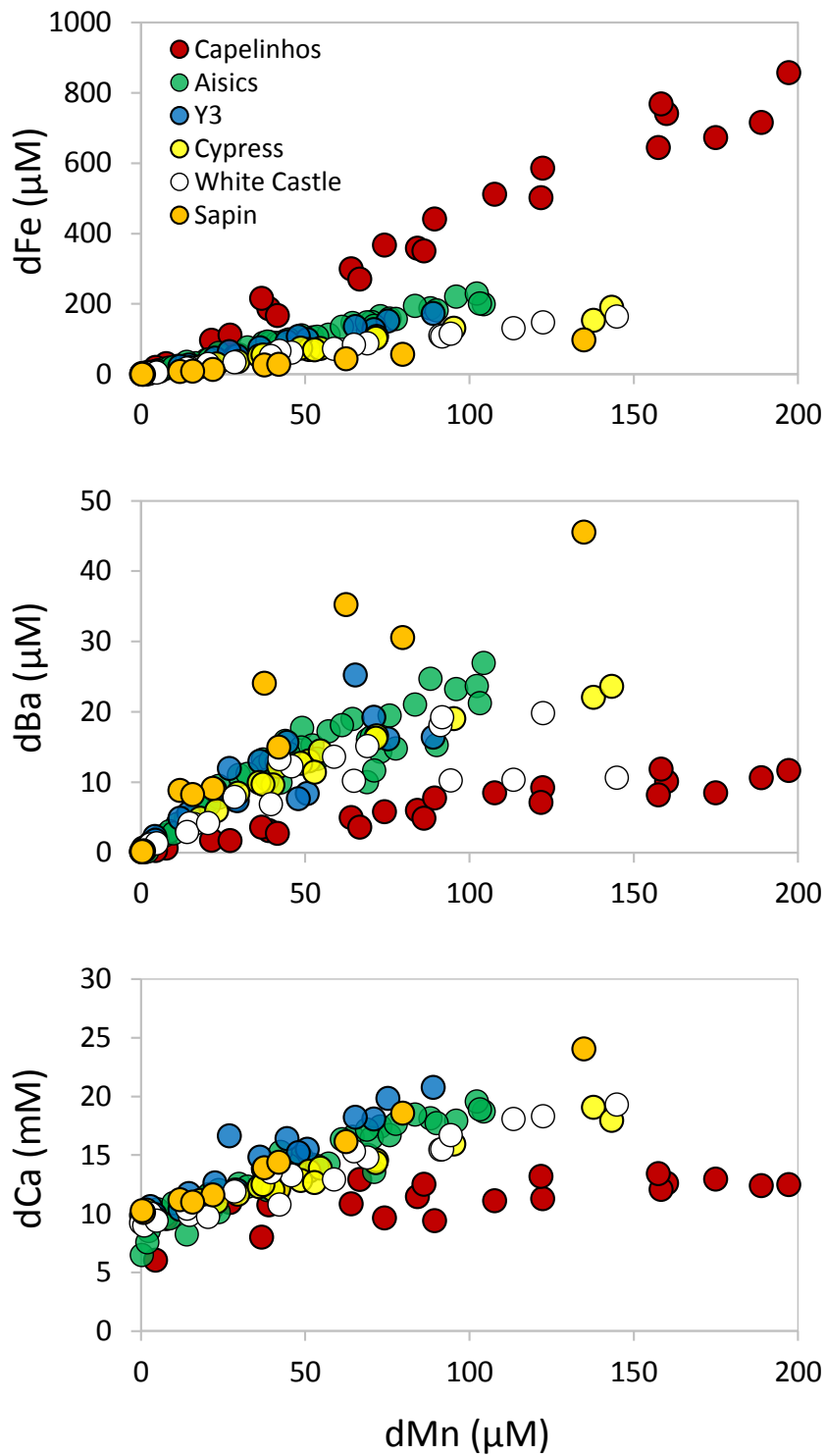


Figure V-4. Concentrations of dFe, dBa and dCa as a function of dMn over the 6 vent sites sampled at the LSHF (2014, 2015 and 2016). Discrepancies in concentrations at Capelinhos compared to the sites from MLSHF are easily noticeable.

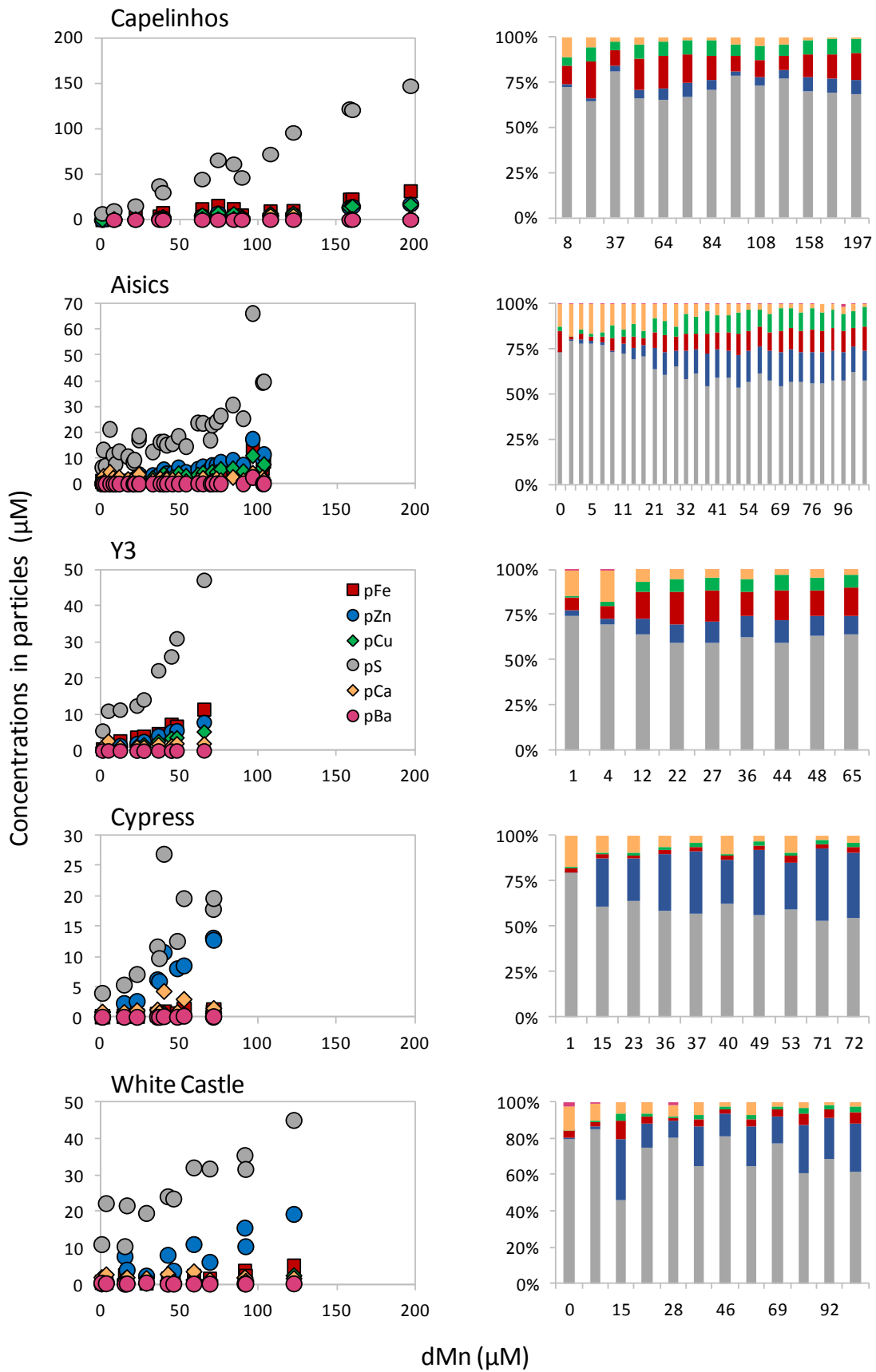


Figure V-5. Concentrations for pS, pFe, pZn, pCu, pBa and pCa along the mixing gradient and their corresponding proportions in the hydrothermal particles collected at Capelinhos, Aisics, Y3, Cypress and White Castle (2015). The associated dataset is presented in Table V-1.

V.3.4. Molar ratios in hydrothermal particles

Molar ratios in hydrothermal particles are often examined by normalizing the bulk particulate concentrations to the pFe concentrations. Because of its association to several minerals (e.g. polymetallic sulfides and oxides), Fe can indeed be used as a tracer of the chemical processes occurring among particles (German et al., 1991; Feely et al., 1998). Molar ratios of pZn/pFe, pCu/pFe, pCa/pFe and pBa/pFe in each plume as a function of dMn concentrations are presented in Figure V-6. The corresponding data are also provided in Table SV-3.

First of all, for each molar ratio, all vent sites display similar trend along the mixing gradient, particularly when considering the pCu/pFe and pCa/pFe ratios. In addition, the pZn/pFe and pCu/pFe ratios remain globally similar along the mixing but promptly decrease of 1 order of magnitude in the coldest part of the mixing. Conversely, the pCa/pFe and pBa/pFe ratios progressively increase of to 2 orders of magnitude towards the seawater-dominated part of the mixing. These antagonistic behaviors are further discussed in section V.4.2.1.

Depending on the molar ratio considered, differences between sites can then be observed (Figure V-6). Regarding the pZn/pFe ratios, vent sites can indeed be gathered into 3 distinct groups. The first one clusters Cypress, White Castle and Sapin because they display the highest pZn/pFe ratios. Such important ratios, as high as 10, result from the lower concentration measured for pFe along the mixing gradient. The second group rather gathers sites exhibiting pZn/pFe ratios close to 1, such as Aisics and Y3. The last group includes Capelinhos which displays the lowest pZn/pFe ratios (~ 0.5) mostly because of the important concentrations measured for pFe in the mixing when compared to the other sites (Figure V-2 and Table V-1). Vent sites appear to be more homogeneous when considering the pCu/pFe ratios, as only 2 groups can be distinguished. Cypress and Sapin indeed present similar pCu/pFe ratios of around 1 order of magnitude lower than those found for the 4 other sites which are generally close to 1.

The differences between vent sites are less clear when considering the pCa/pFe and pBa/pFe ratios (Figure V-6). Nevertheless, Cypress and White Castle slightly stand out from the other sites by displaying higher pCa/pFe ratios which range from 1.1 to 7.9 and from 0.32 to 4.7, respectively (Table SV-3). Such higher ratios mostly result from the low concentrations measured for pFe in the fluid. Furthermore, Cypress and Sapin display the highest pBa/pFe ratios which range from 0.02 to 0.68 (avg. 0.21) and from 0.32 to 1.30 (avg. 0.67), i.e. 2 and 6

fold higher than for the 4 other sites, respectively (Figure V-6, Table SV-3). This is particularly obvious at Sapin which provides the most Ba-enriched fluids of the vent sites studied (Figure V-4). The variability observed for the different molar ratios between vent sites likely arise from differences in the chemical composition of the end-member fluids. Such variability also reflects the preferential occurrence of specific minerals such as sphalerite for the group displaying the highest pZn/pFe or chalcopyrite for sites exhibiting pCu/pFe ratios close to 1. This point will be deeper addressed in the discussion paragraph.

V.4. Discussion

V.4.1. Inter-site variability of dissolved and particulate metal concentrations

Once loaded in the high temperature reaction zone, heated seawater undergoes profound chemical changes depending on the extent of water-rock interactions as well as temperature and pressure of the reaction zone. If temperature and pressure in the reaction zone are below (sub-critical) or above (super-critical) critical conditions (407°C and 298 bars; Bischoff & Rosenbauer, 1988), phase separation occurs, producing either a low salinity vapor and a high salinity brine or a vapor phase enriched with condensed droplet of brine, respectively (Coumou et al., 2009). This process, coupled to the efficiency of phase segregation, control the exit-fluid salinity, generally inferred by chlorinity measurements in end-members fluids. Based on variation in chlorinity among vent sites, a unique deep reaction zone has been suggested to sustain hydrothermal circulation at the LSHF (Leleu et al., submitted; Pester et al., 2012). The depth where phase separation occurs, i.e. the base of the reaction zone, has been first estimated to range from 2500 to 2800 mbsf, with temperature and pressure at 440°C and 390 bars, respectively (Fontaine et al., 2009). Likewise, more recent calculations which include fluids emanating from Capelinhos place the base of the reaction zone at 2600 mbsf with temperature and pressure at 438°C and 375 bars (Leleu et al., submitted).

Disparities in the end-member fluid composition have been recently observed between Capelinhos and the MLSHF but also among sites from the MLSHF (Leleu et al., submitted). These authors indeed highlighted an east-west chlorinity gradient with much lower chloride concentrations at Capelinhos (267 mM) compared to the MLSHF, where values are closer to

seawater concentrations (i.e. 546 mM; Charlou et al., 2000). Small differences in chlorinity are also reported between sites from the MLSHF with higher values at Y3, Sapin and Cypress (578 mM, 566 mM and 548 mM, respectively) than at White Castle: (486 mM) and Aisics (428 mM). The spatial variability in chlorinity has been explained by differences in subseafloor processes.

With the lowest chloride concentrations of the LSHF, the exit-fluids from Capelinhos have been established to be vapor-dominated. This feature has been attributed to a shorter residence time in the upflow zone of the early fluids compared to the fluids discharged at the MLSHF, combined with a segregation of the brine phase due to the thicker extrusive basalts layer (layer 2A; Combier et al., 2015) at the east of the hydrothermal field (Barreyre & Sohn, 2016). The assessment of strontium isotope compositions in end-members fluids from LSHF has indeed highlighted less radiogenic strontium isotopic ratios ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), i.e. shorter water-basalt exchanges, at Capelinhos than in fluids emanating from the MLSHF (Leleu et al., submitted). The velocity of extraction at Capelinhos may be enhanced by the proximity of a deep-rooted fault with enhanced permeability (Combier et al., 2015; Escartin et al., 2015). The end-member fluids from Capelinhos also display the highest dFe concentrations of the field (Fe ~ 2-3 mM ; Leleu, 2017). Such high Fe levels could be explained by an increased affinity of Fe for the vapor phase compared to the brine phase (Pester et al., 2014, 2015). Furthermore, thanks to a rapid extraction of the fluid following phase separation, limited chemical changes have been suggested to happen over the upflow zone. Despite cooling, the hydrothermal fluid discharging at Capelinhos is assumed to remain near from super-critical conditions over the upflow zone, explaining the higher metal concentrations found for dFe which is more representative of chemical conditions in the reaction zone (Leleu et al., submitted).

Interestingly, the east-west chlorinity gradient observed in the end-members fluids matches with the spatial variability observed in the mixing zone. Indeed, in the mixing gradient, differences in concentrations for dissolved and particulate metals have been observed from east to west of the Lucky Strike field. Such differences include a decrease of the dFe, pFe and pCu concentrations from Capelinhos to Sapin (Figure V-2). The most striking changes observed in the mixing are between Capelinhos and sites from the MLSHF. Subtle differences in bulk concentrations of metals can also be noticed between sites from the MLSHF. These

differences are clearly highlighted through a PCA which is presented and described in supplementary information (Figure SV-1).

V.4.1.1. Disparities between Capelinhos and MLSHF

A large part of the differences we observe in term of chemical composition of the early buoyant plume between Capelinhos and the other sites is related to a dissimilarity of the aforementioned subsurface processes before venting. Indeed, very high concentrations for both dissolved and particulate Fe have been measured in the early buoyant plume of Capelinhos compared to the other vent sites (Figure V-2 and Figure V-4). The impact of phase separation as well as subsurface temperature on Fe concentrations is therefore still noticeable after discharge over a large part of the mixing gradient (50-150°C). This is likely due to the kinetically limited chemical changes affecting Fe in this area (Waeles et al., 2017) which can be observed here by a relatively high and stable dFe/dMn ratio upon mixing.

Similarly, Capelinhos exhibits the highest concentrations for particulate Cu compared to sites from the MLSHF (Figure V-2). Although Cu(I) has the highest affinity for the vapor phase (Pester et al., 2015), variation in fluid temperature between Capelinhos and MLSHF rather than partitioning subsequent to phase separation should explain the differences observed. Indeed, higher temperature and pressure conditions at the roof of the reaction zone, i.e. the part of the upflow zone where water-rock interactions end, have been estimated for Capelinhos fluid (e.g. ~ 400°C and 350 bars) compared to the MLSHF fluids (e.g. 370°C and 300 bars) (Leleu et al., submitted). These authors thus conclude that Capelinhos fluid should reaches chemical equilibration at a deeper part of the upflow zone than fluids from the MLSHF, i.e. ~ 2300 mbsf and ~ 1600 mbsf, respectively. Because of this deeper chemical equilibration and the rapid extraction from the crust, end-member fluids at Capelinhos generally display higher temperature ($T_{\text{moy}} \sim 320^{\circ}\text{C}$; Leleu, 2017) than end-members from the MLSHF ($T_{\text{moy}} \sim 300^{\circ}\text{C}$, except for Y3 ($> 320^{\circ}\text{C}$); Leleu, 2017). As fluid temperature at Capelinhos remains greater than 300°C from the upflow zone to the discharge, dissolved Cu, which is very sensitive to variations in temperature, can reach more easily the discharge zone before its massive precipitation at temperature lower than 300°C. Capelinhos fluid could be initially richer in dissolved Cu which would immediately precipitate after discharge from the seafloor. Instead, fluids emanating from the MLSHF could undergone important precipitation

and loss of Cu before discharge, explaining the generally lower concentrations measured for pCu in the early buoyant plume.

Contrary to dFe, dBa is less enriched in the mixing zone of Capelinhos (Figure V-4) which seems consistent with the lower affinity of Ba for the vapor phase (Pester et al., 2015). However, concentrations for dBa in the end-member fluid of Capelinhos are greater (18 μM) than in those of Aisics, Y3 and White Castle ($\sim 8 \mu\text{M}$; Chavagnac et al., submitted). Therefore, the lower concentrations observed in the mixing could be rather caused by an important precipitation of barite at Capelinhos than by subsurface processes such as the segregation of a Ba-enriched brine phase, more dense (Fontaine et al., 2007).

V.4.1.2. Differences between sites from the MLSHF

Surrounding the lava lake, vent sites from the MLSHF are sustained by the same deep source than Capelinhos but their fluids undergone chemical equilibration at shallower depth than at Capelinhos (1600 vs 2300 mbsf, resp.). This later and shallower equilibration have been related to a higher residence time of the hydrothermal fluid in the upflow zone likely associated with a more important cooling than at Capelinhos (Leleu et al., submitted). Indeed, numerous axial faults and fissures near from the lava lake induce percolation of seawater into the crust (Humphris et al., 2002; Barreyre et al., 2012) which progressively cools shallow basalts. The rising hydrothermal fluid is thus likely impacted by conductive cooling upon contact with the resulting colder rocks (Leleu et al., submitted). This conductive cooling leads to the precipitation of Fe-Cu-enriched sulfides particles before the fluid discharge and, consequently, to lower concentrations for Fe and probably for Cu in the end-members fluids.

The differences between sites from the MLSHF highlighted through Figure V-2, Figure V-4 and Table V-1 seem to be strongly related to the aforementioned conductive cooling before venting. However, pZn concentrations remain similar at the five vent sites considered, in agreement with the limited temperature effects on Zn's solubility in hydrothermal fluids (Seyfried & Ding, 1995; Metz & Trefry, 2000). Among all mixing zones sampled, Sapin displays the lowest level in dFe, pFe and pCu but the highest concentration for dBa (Figure V-2 and Figure V-4), consistent with the brine enrichment observed in the end-member fluid (Leleu, 2017). However, Y3, whose the end-member fluid is the most brine-dominated, displays R_{Fe} around 3 fold higher than R_{Fe} at Sapin (2 vs 0.7, resp.) associated with higher pFe

and pCu concentrations ranging from < 1 to 12 μM and from < 0.1 to 5 μM , respectively. Consequently, differences among sites from the MLSHF are not solely due to variation in phase separation and metal partitioning. Conductive cooling as well as differences in channeling pathways can explain such subtle variations.

Overall, our results show that the geochemical composition of the early buoyant plume is mainly driven by the end-member fluid signature and, thus, by subsurface processes over a large part of the mixing gradient (typically $T > 50^\circ\text{C}$). Therefore, the mixing of hydrothermal fluids with seawater in this area of the gradient seems mainly conservative due to the relative slow kinetics reactions as compared to the high mixing velocity. The chemical changes occurring at further dilution ($T < 50^\circ\text{C}$) are discussed in the following sections.

V.4.2. On the chemical processes occurring upon mixing

V.4.2.1. Observed trend for molar ratios

The chemical processes occurring upon mixing mainly consist in precipitation reactions which are examined using molar ratios in particles. The pZn, pCu, pCa and pBa data have been normalized to pFe because of the involvement of Fe in several chemical processes all along the mixing gradient such as its inclusion in polymetallic sulfides (Feely et al., 1987; Trocine & Trefry, 1988; Mottl & McConachy, 1990; Klevenz et al., 2011; Breier et al., 2012) and the formation of Fe-oxyhydroxide (Rudnicki & Elderfield, 1993; Field & Sherrell, 2000). According to the nature of the metal correlated to pFe, one can also provide suggestions on the process occurring (e.g. formation of polymetallic sulfide for chalcophile elements).

Two antagonistic behaviors are observed throughout the mixing gradient when plotting molar ratios against the dMn concentrations (Figure V-6). On one hand, a decrease of the molar ratios in the colder part of the mixing can be noticed and seems typical of the chalcophile Cu and Zn elements. The pZn/pFe and pCu/pFe ratios indeed remain relatively unchanged in the first part of the mixing, i.e. for dMn concentrations greater than 50 μM , but promptly decrease of around 1 order of magnitude below this threshold (Figure V-6). As the kinetic of pyrite formation is very slow in the mixing ($\sim 2 \text{ pM}\cdot\text{min}^{-1}$; Graham & Ohmoto, 1994; Rickard, 1997), the decrease of pZn/pFe and pCu/pFe ratios is rather related to the progressive oxidation of Fe(II) to Fe(III) under more alkaline and oxidizing conditions, which further leads to the precipitation of Fe-oxyhydroxides in the colder part (4 to $\sim 50^\circ\text{C}$) of the mixing

gradient (Mottl & McConachy, 1990; Rudnicki & Elderfield, 1993; Field & Sherrell, 2000). According to Millero et al., (1987), the Fe(II) oxidation rate has partial orders of 1 and 2 with respect to O_2 and OH^- concentrations. Changes of these chemical parameters over the mixing gradients of LSHF are presented in Figure V-7. Dissolved oxygen (O_2) is present at relatively high concentrations with limited variations over the mixing zone studied (usually in the range 100–300 μM). Consequently, pH changes, increasing from ~ 5 to 7 at all vent sites ($dMn < 50 \mu M$), must be responsible for the onset of Fe(II) oxidation. Using Millero et al.'s equation under the typical chemical conditions observed at 50°C and 5°C for LSHF vents, the kinetic of Fe(II) oxidation can be estimated to vary from $\sim 5 \text{ pM}\cdot\text{min}^{-1}$ at 50°C to $\sim 1000 \text{ pM}\cdot\text{min}^{-1}$ at 5°C, which indeed appears much higher than pyrite formation. Besides the Fe oxidation/precipitation, the settling out of the larger in size Cu and/or Zn-sulfide particles from the buoyant plume (typical size of hundreds of μm ; Feely et al., 1990a) could also partly explain the decrease of the pZn/pFe and pCu/pFe ratios. Note that molar ratios normalized to pFe were also plotted against temperature to compare (Figure SV-2).

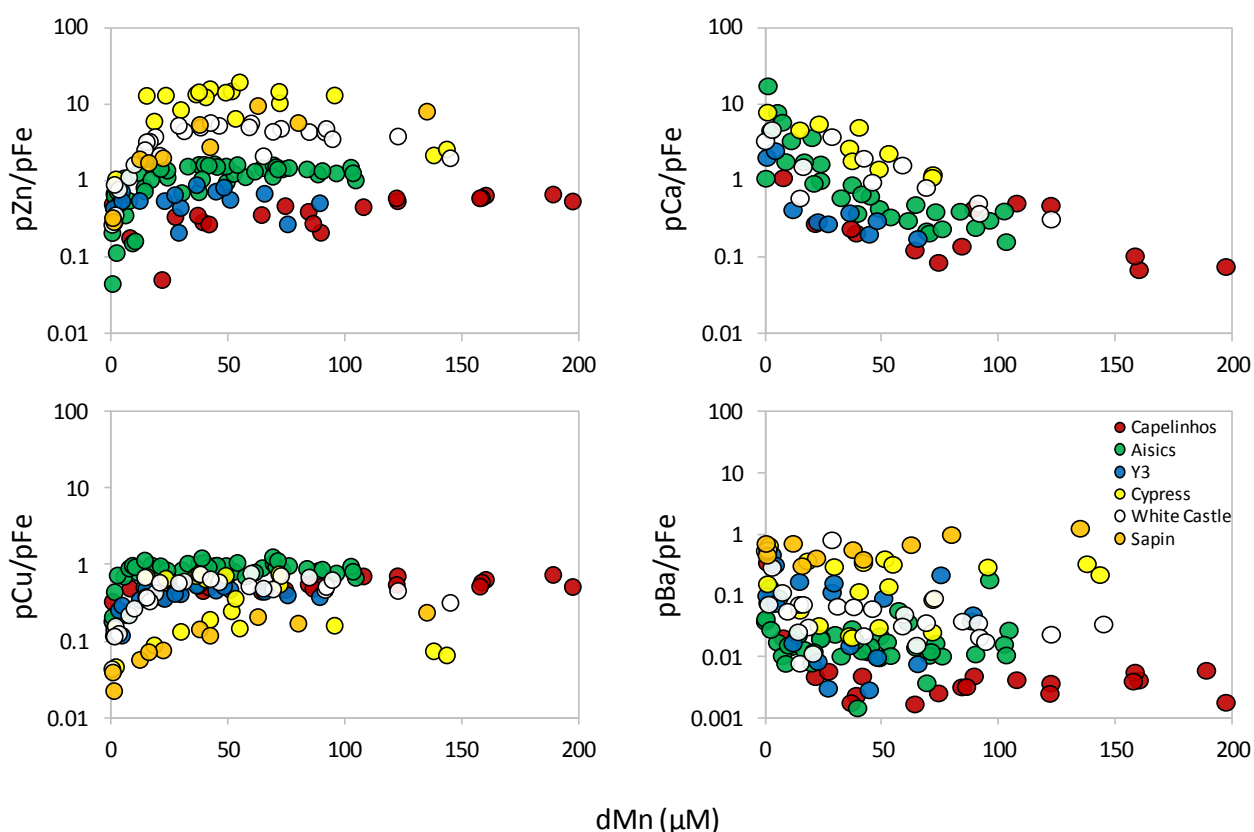


Figure V-6. Molar ratios pZn/pFe , pCu/pFe , pCa/pFe and pBa/pFe in particles versus dMn at Aisics, Sapin, Cypress, Y3, Capelinhos and White Castle for the 3 years of sampling. The corresponding dataset is provided in Table SV-3. Note that concentration for particulate Ca at Sapin are not available.

On the other hand, the pCa/pFe and pBa/pFe molar ratios increase with the fluid dilution. These ratios first increase slightly until dMn concentrations around 50 μM and then more sharply after this threshold (Figure V-6). This feature clearly shows that precipitation of Ca and Ba, which corresponds to the formation of anhydrite and barite (Feely et al., 1987; Breier et al., 2012), is more important than precipitation of Fe in this colder part of the mixing. The precipitation of barite minerals is predicted to preferentially occur between ~ 25 and 100°C (Breier et al., 2012) which is in agreement with the trend observed here. However, while thermodynamic equilibrium models predict precipitation of anhydrite at temperature greater than 150°C and re-dissolution at lower temperatures (McDuff & Edmond, 1982; Feely et al., 1987; Breier et al., 2012), Feely et al. (1990a) observed large amount of anhydrite up to 16 m above the Ashes vent field on the Juan de Fuca Ridge (EPR). At the Inferno vent, these authors noticed that crystals of anhydrite and barite were still growing at 1 m from the vent orifice which corresponds to temperatures under 45°C (Rona & Trivett, 1992). Although these previous observations and ours depart from model predictions, it is also worth noting that two reasons may partly explain the steep increase of the pCa/pFe and pBa/pFe ratios in the colder part of the gradient. Firstly, Fe-sulfide minerals, i.e. chalcopyrite, sphalerite and pyrite, display higher densities than anhydrite (Feely et al., 1990a) and thus probably settle out before anhydrite and barite. Secondly, the dissolution rates of anhydrite and barite are relatively low. Indeed, for crystals of anhydrite and barite ranging from 5 to 445 μm and from 2 to 100 μm , Feely et al. (1987) reports a dissolution rate of $0.3 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ and $0.2 \text{ pm}\cdot\text{s}^{-1}$, respectively. Assuming a general size greater than 1 μm for anhydrite and barite minerals in our samples, the shortest time required to ‘dissolve’ such minerals under the cut-off used (0.45 μm) would be ~ 25 min and ~ 25 days, respectively, which is much higher than the mixing velocity of the studied gradients.

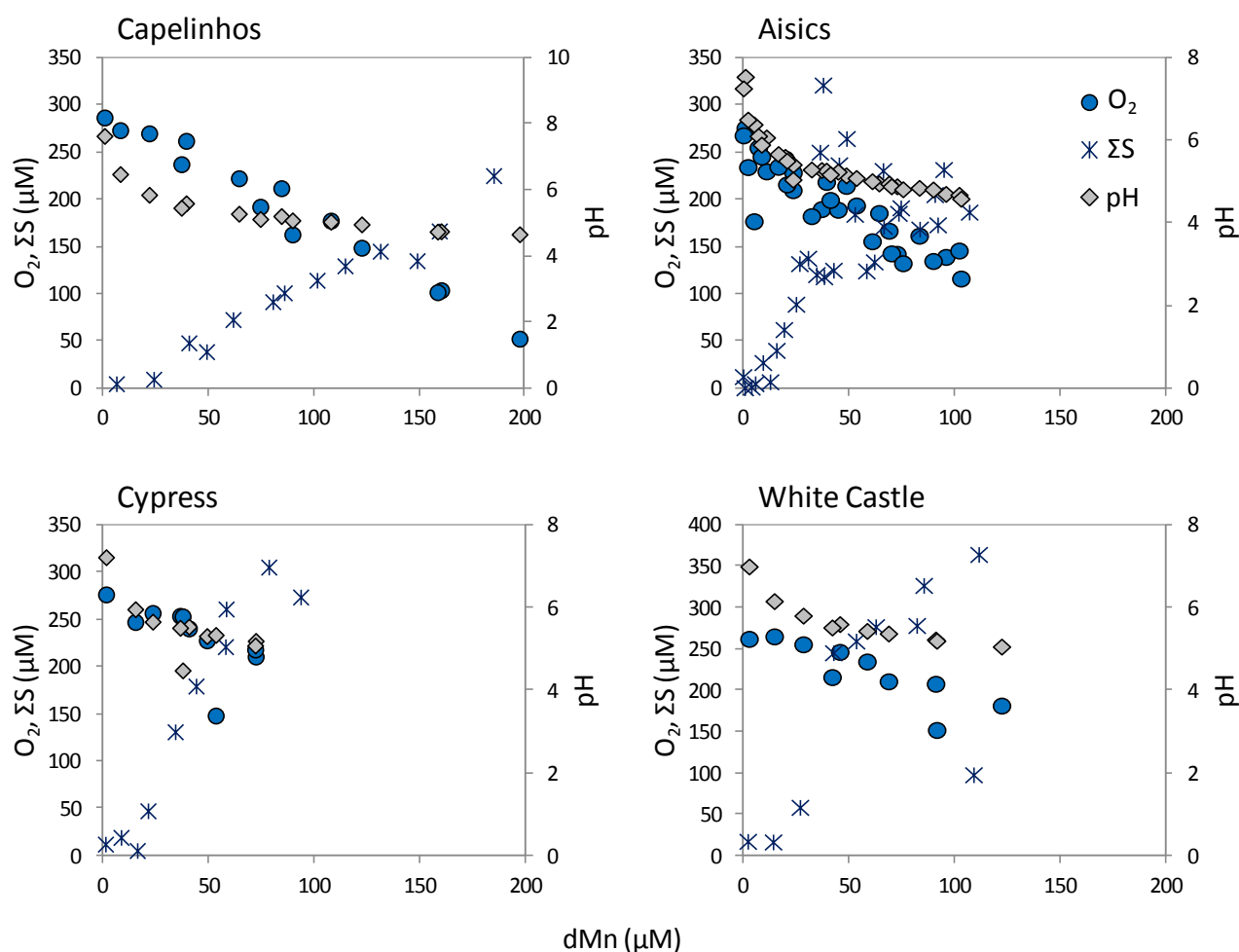


Figure V-7. *In situ* chemical parameters (O_2 , ΣS) and pH (measured on board) as a function of dMn along the mixing gradient of Capelinhos, Aisics, Cypress and White Castle (2015). Free inorganic sulfides ($\Sigma S = H_2S + HS^- + S^{2-}$) were measured with the CHEMINI analyzer and dissolved O_2 was monitored with an Optode (Aanderaa) during each sampling. Free sulfides are not available at Y3 and Sapin. The corresponding dataset is presented in Table SV-2. ΣS data can be plotted either against dMn or temperature thanks to the linear dMn-T relationship obtained at each smoker (Figure SV-3).

V.4.2.2. Speciation of vent particles upon mixing

As a complement to molar ratios, the mineralogy of vent fluid particles was calculated using the particulate elemental concentrations from Table V-1 (data from 2015). Concentration for each mineral phase was assessed drawing from the method described by Klevenz et al. (2011). Briefly, the amount of anhydrite ($CaSO_4$) and barite ($BaSO_4$) was assessed by pairing all the amount of pCa and pBa with pS, respectively. The amount of chalcopyrite ($CuFeS_2$) was assumed to equal all pCu, with pFe and pS corresponding to one and twice the amount of pCu. In one case, the amount of pS was not sufficient; covellite (CuS) was thus taken into account and the amount of $CuFeS_2$ recalculated accordingly. The amount of sphalerite/wurtzite (ZnS) was obtained taking all pZn. Contrary to Klevenz et al. (2011), we

chose not to associate the remaining pFe to pyrite and/or Fe oxides; the remaining pFe was thus called ‘Excess Fe’ and the possible minerals hosting Fe were discussed depending on the physico-chemical conditions. Likewise, the remaining pS was called ‘Excess S’ and also discussed in term of minerals potentially containing sulfur not associated with the aforementioned phases. Concentrations for each mineral phases from these calculations are presented in Figure V-8 and Table V-2. Note that these calculations were mostly supported by recent mineralogical observations at White Castle and Capelinhos which will be further detailed in a forthcoming study (Cathalot et al., in preparation).

In agreement with previous studies (Feely et al., 1987; Klevenz et al., 2011), sulfide minerals appear clearly dominant in the first part of the mixing gradient, particularly sphalerite and chalcopyrite. According to the calculated mineralogy, 3 groups of sites can be distinguished: 1) Cypress and White Castle; both dominated by sphalerite (or wurtzite) phases, 2) Aisics which shows comparable amounts of sphalerite and chalcopyrite and 3) Capelinhos and Y3 which display similar amounts of sphalerite, chalcopyrite but also higher ‘Excess Fe’. The contribution of ‘Excess Fe’, which is low and generally not exceeding 5% at vents from the first two groups, is indeed found in the ranges 3–18% and 7–18% at Capelinhos and Y3, respectively.

While the low ‘Excess Fe’ contributions at most vents can mainly correspond to the Fe being included in sphalerite (at levels up to 15%, Rose, 1961), the higher ‘Excess Fe’ contributions observed at Capelinhos and Y3 must correspond to pyrite. At this stage, we do not have clear explanation for the occurrence of pyrite at these particular vent sites (and for its absence or traces amount at the other sites). However, a recent laboratory synthesis of pyrite in conditions mimicking those found at deep-sea hydrothermal vents suggests that the physico-chemical forms of silica (SiO₂), present in hydrothermal fluid in concentrations of 2–24 mM, could determine pyrite morphology; potentially acting as surfactant and preventing nanoparticles of pyrite from clustering (Gartman & Luther, 2013). Other organic surfactant-like could be also at stake such as thiols, but their concentrations have been reported to be limited (< 20 nM) at several vent sites from the MLSHF (Reeves et al., 2014). Whatever the process potentially driving pyrite precipitation, our data do not show significant increase of ‘Excess Fe’ with the dilution, which suggests that such process takes place before venting.

The onset of Fe-oxyhydroxides precipitation could also explain a part of the ‘Excess Fe’ within the colder part of the mixing gradient. However, that contribution appears insignificant at the different vents, except at the most seawater-dominated sample of Aisics where ‘Excess Fe’ account for 10% of the quantified particles. This feature is in contrast with the results obtained previously at Logatchev I and at 5°S (MAR) by Klevenz et al. (2011) which show much higher contributions for Fe oxides (typically from few% to 90%) at fluid dilution in the range 1-99%. We attribute these differences to reactions occurring during sample recovery before on-board filtration.

As the fluid becomes more diluted with seawater, sulfide minerals are progressively overshadowed by the precipitation of sulfate phases, especially anhydrite whose contribution increase from few percent to ~20% at higher dilution. Barite remains scarce over the whole mixing gradient, though sometimes noticeable in the most diluted samples at Y3, Aisics and White Castle. As for anhydrite, the ‘Excess S’ proportion appear to increase with dilution at almost each vent, ranging for instance from ~40% to ~70% at Aisics. Such progressive increases in CaSO₄ and ‘Excess S’ with the fluid dilution was not observed at 5°S or Logatchev I by Klevenz et al. (2011). These authors attributed the high variability of the anhydrite concentration to the turbulent effect of mixing, which can transport particles from the hydrothermally-dominated part of the mixing to the seawater-dominated samples. They also deduced that the lower concentrations of anhydrite in most of samples compared to thermodynamic predictions were related to the dissolution of the originally precipitated minerals before sample recovery. Several hours are generally needed to get samples back on board, which allows complete dissolution of anhydrite before on-board filtration. However, our dataset do show that anhydrite minerals occur over the whole mixing gradient and that their concentrations are increasing with the fluid dilution. These features are in agreement with the predictions provided by the ‘mixing model’ of Klevenz et al. (2011) and with the particle deposition model of Feely et al. (1990a) which indicates that sulfide particles settle before sulfate minerals.

Klevenz et al. (2011) attributed the ‘Excess S’ to native sulfur, as it was observed over the early mixing, but also predicted to precipitate at temperature lower than 100°C. Our data alternatively suggest that the increase of the ‘excess S’ with dilution should be related to the precipitation of Mg-sulfate minerals, i.e. magnesium hydroxysulfate (caminite) or Mg-Ca-mixed sulfate phases (Mills et al., 1998). Using laboratory experiments, McDuff and Edmond

(1982) reported that both anhydrite and caminite phases are supersaturated ($Q > K$) at temperature between 150 and 300°C, indicating that these Mg-phases can effectively precipitate in the first part of the mixing. Furthermore, caminite phases associated to anhydrite have already been observed in hydrothermal vent deposits and chimneys from the East Pacific Rise (Haymon & Kastner, 1981); but the dissolution rates of that specific minerals are not reported to our knowledge. Nonetheless, our assumption is strongly strengthened by concentrations of pMg and ‘Excess S’ being of similar order of magnitude (Table V-1 and Table V-2) as well as the statistically significant correlation obtained between pMg/pFe and pS/pFe on one hand, and pMg/pFe and pCa/pFe on the other hand. At Aisics, for example, the linear regressions gave $pMg/pFe = 1.43pS/pFe$ ($R^2 = 0.95$, $n = 30$) and $pMg/pFe = 6.80pCa/pFe$ ($R^2 = 0.98$, $n = 30$). It should be mentioned that when pairing pMg to the excess of S (data not shown), a deficit generally occurs for the most seawater-dominated samples whereas an excess of S can still persists for the hydrothermally-dominated samples. The deficit in S could indicate that other mineral phases containing Mg are involved such as silicate (e.g. talc $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$). However, the remaining S, particularly important at Capelinhos, could correspond to native sulfur, in line with the observations of Klevenz et al. (2011).

To sum up, the calculated mineralogy shows similar trends for sulfide minerals over the mixing when compared to the mineralogical data reported by Klevenz et al. (2011); Cu, Fe and Zn-sulfides are dominant in the first part of mixing but progressively decrease with fluid dilution. However, an increase of the amount of $CaSO_4$ and $MgSO_4$ with the fluid dilution can be observed from our data, which was not the case in previous studies (e.g. Klevenz et al., 2011). These differences in particles mineralogy highlight the importance of the *in situ* filtration, as it enables to take a ‘snapshot’ of particles while sampling and to limit additional precipitation of Fe oxides or dissolution of sulfate minerals upon cooling of samples.

Table V-2. Calculated concentration for each mineral phases in vent fluid particles from Capelinhos, Y3, Aisics, Cypress and White Castle (2015 data). Samples are classified by ascending order of dMn concentrations.

Vent site	Sample	T °C	dMn μM	CaSO ₄ μM	BaSO ₄ μM	CuFeS ₂ μM	CuS μM	ZnS μM	Excess Fe μM	Excess S μM
Capelinhos	06602 A2	9.0	7.62	1.518	0.029	0.703		0.251	0.679	7.00
	06602 A3	20	21.38	1.351	0.024	1.895		0.251	2.998	10.08
	06602 B2	41	36.66	0.970	0.007	2.257		1.460	1.833	30.74
	06602 B1	34	38.91	1.624	0.019	3.696		2.280	4.137	18.88
	06602 B3	51	63.96	1.510	0.021	5.624		4.396	6.492	27.59
	06602 C2	73	74.11	1.357	0.041	7.670		7.500	8.124	41.65
	06602 C1	61	84.09	1.706	0.040	6.998		4.878	5.191	40.99
	06602 C3	80	89.34	2.280	0.026	3.878		1.114	1.356	35.36
	06602 D1	89	107.6	4.975	0.042	7.117		4.459	2.577	48.61
	06602 D2	101	122.2	4.864	0.038	7.470		5.576	2.655	70.68
	06602 E1	121	158.2	2.369	0.130	13.83		13.77	8.823	78.44
	06602 D3	112	159.9	1.572	0.097	15.13		14.86	7.684	74.22
	06602 E3	139	197.1	2.418	0.059	17.01		17.40	14.84	93.58
Y3	10606 A1	5.0	0.65	1.07	0.05	0.06		0.23	0.46	4.07
	10606 A2	10	4.26	2.78	0.09	0.34		0.61	0.78	6.89
	10606 A3	20	11.78	1.16	0.05	1.00		1.53	1.76	6.62
	10606 B1	32	22.43	1.11	0.03	1.41		2.09	2.38	6.41
	10606 B2	35	26.88	1.11	0.01	1.75		2.68	2.29	6.86
	10606 B3	50	36.17	1.82	0.07	2.65		4.24	2.10	10.80
	10606 C1	60	44.45	1.48	0.02	3.53		5.40	3.82	12.12
	10606 C2	69	47.85	2.06	0.07	3.68		5.65	3.13	15.92
	10606 D1	89	65.22	2.03	0.09	5.32		7.92	6.18	26.54

Table V-2. (continued)

Vent site	Sample	T °C	dMn μM	CaSO ₄ μM	BaSO ₄ μM	CuFeS ₂ μM	CuS μM	ZnS μM	Excess Fe μM	Excess S μM
	07603 A1	5.0	0.19	1.09	0.043	0.217		0.05	0.787	4.801
	02598 A1	5.3	1.08	3.01	0.013	0.079		0.11	0.093	9.915
	07603 A2	10	2.31	1.31	0.008	0.215		0.21	0.070	4.947
	02598 A2	12	5.17	4.58	0.010	0.424		0.64	0.158	15.16
	07603 A3	21	7.26	2.33	0.004	0.370		0.22	0.028	7.903
	07603 B1	29	8.72	1.29	0.006	0.720		0.11		4.807
	02598 A3	17	11.06	2.52	0.011	0.616		0.97	0.137	7.809
	07603 B2	39	16.67	1.75	0.013	0.986		1.03		5.818
	02598 B1	31	19.94	1.79	0.004	0.451		0.70	0.037	4.964
	07603 B3	45	20.75	1.14	0.015	1.225		1.78	0.003	3.887
	02598 B3	47	23.60	2.65	0.053	2.303		3.64	0.324	6.198
	02598 B2	41	23.67	3.69	0.046	1.528		2.48	0.686	9.444
	07603 C1	56	32.39	1.26	0.022	2.099		3.28		3.709
	02598 C1	57	37.16	2.01	0.046	2.251		3.70		5.956
Aisics	02598 D1	55	39.43	1.26	0.005	3.362		5.53		2.778
	07603 C2	66	41.28	1.66	0.031	2.369		3.96	0.092	4.697
	02598 C3	68	44.92	1.64	0.040	2.592		4.01		4.858
	02598 C2	73	48.79	1.75	0.039	4.005		6.27		2.422
	07603 D1	78	53.60	0.93	0.029	2.747		4.49		3.607
	07603 D2	93	61.10	1.29	0.159	3.510		5.71	0.752	9.523
	02598 D2	97	64.33	2.19	0.065	4.220		6.66	0.252	6.222
	07603 C3	89	69.05	0.81	0.014	3.666		5.95		2.932
	07603 D3	103	70.19	0.97	0.051	4.619		7.19	0.063	5.454
	02598 D3	108	72.87	2.00	0.086	4.394		7.26	0.659	5.965
	07603 E1	112	75.68	1.33	0.059	5.647		8.45		5.304
	07603 E2	128	89.97	1.31	0.061	4.833		7.32	0.527	7.016
	02598 E2	133	95.97	4.18	2.537	10.99		17.41	2.707	20.11
	02598 E3	154	102.2	2.52	0.103	6.161		9.43	0.083	15.08
	07603 E3	138	103.1	1.44	0.098	7.572		11.43	1.386	11.55

Table V-2. (continued).

Vent site	Sample	T °C	dMn μM	CaSO ₄ μM	BaSO ₄ μM	CuFeS ₂ μM	CuS μM	ZnS μM	Excess Fe μM	Excess S μM
Cypress	08604 A1	5.4	0.92	0.87	0.02	0.02		0.03	0.09	3.00
	08604 A2	14	14.76	0.80	0.01	0.13		2.27	0.05	1.97
	08604 B1	25	22.96	1.10	0.01	0.14		2.61	0.06	3.07
	08604 B2	37	35.97	1.21	0.01	0.33		6.18	0.12	3.52
	08604 B3	50	37.15	0.74	0.01	0.32		5.90	0.09	2.41
	08604 A3	20	40.10	4.26	0.10	0.57		10.68	0.28	10.70
	08604 C1	57	48.62	0.79	0.02	0.41		8.00	0.14	2.87
	08604 D1	95	52.80	2.95	0.19	0.48		8.47	0.80	6.98
	08604 C3	76	71.49	0.98	0.02	0.69		13.05	0.19	2.36
	08604 C2	64	71.72	1.46	0.11	0.69		12.70	0.52	3.93
White Castle	04600 A1	4.6	0.02	1.84	0.31	0.02		0.15	0.53	8.55
	05601 A1	6.5	2.87	2.62	0.17	0.07		0.43	0.48	18.80
	05601 A2	20	14.78	1.39	0.02	0.47	0.43	7.57	1.85	0.00
	04600 A2	20	16.11	1.81	0.09	0.41		3.89	0.77	14.93
	05601 A3	33	28.48	1.59	0.35	0.25		2.25	0.17	14.77
	05601 B2	59	42.16	2.71	0.03	0.92		7.96	0.45	11.48
	05601 B1	49	45.80	0.65	0.04	0.41		3.60	0.26	18.31
	05601 B3	69	58.68	3.45	0.07	1.16		10.90	0.98	15.22
	05601 C1	93	68.85	1.11	0.05	0.67		6.03	0.68	23.12
	05601 C3	117	91.15	1.81	0.13	1.72		15.42	1.80	14.56
	05601 D1	113	91.67	0.80	0.05	1.13		10.32	0.99	18.11
	05601 C2	100	122.3	1.57	0.12	2.35		19.20	2.61	19.41

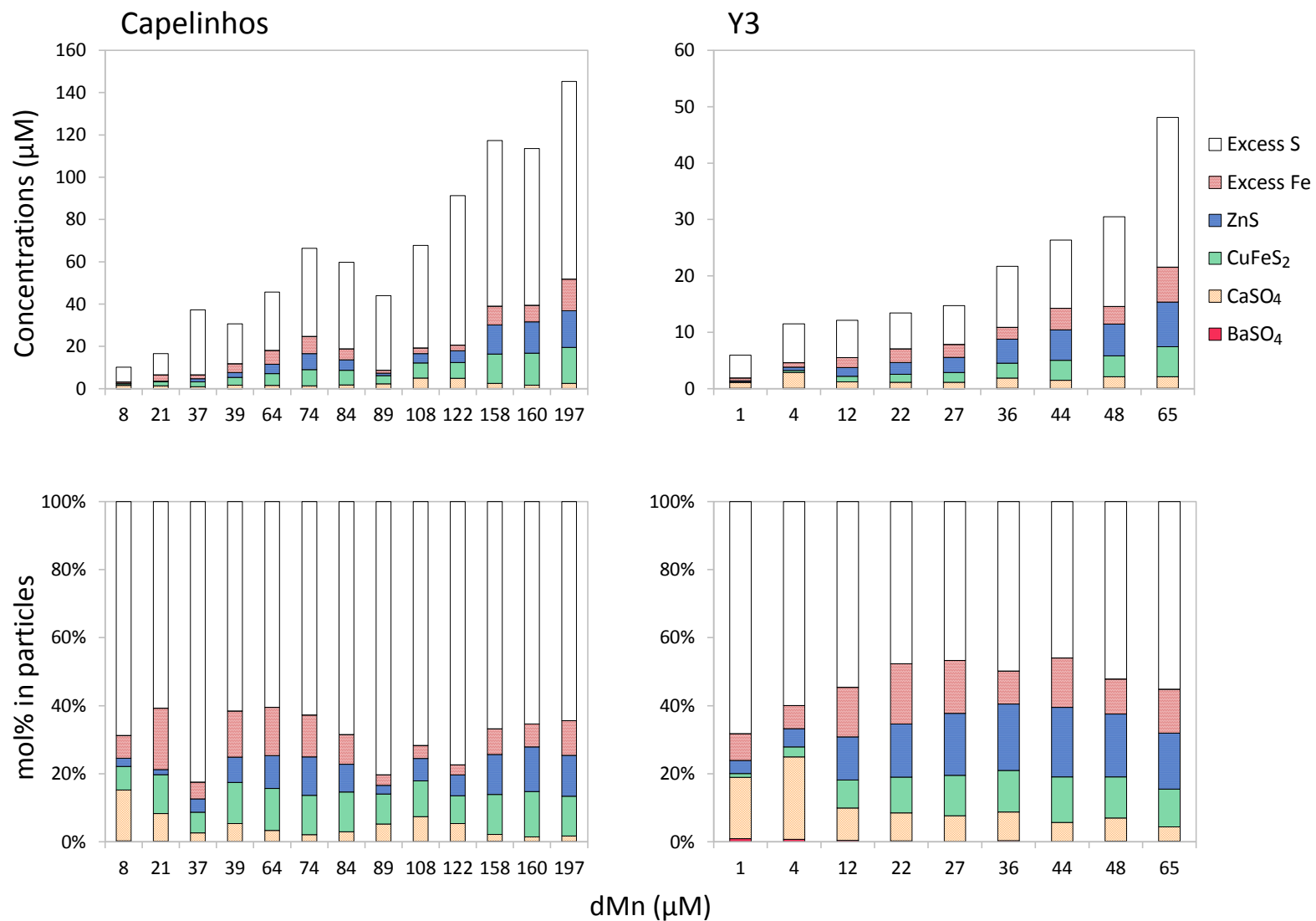


Figure V-8. Calculated mineralogy in particulate samples at Capelinhos, Y3, Aisics, Cypress and White Castle (see next page). Calculations were performed using the method described by Klevenz et al. (2011). (top) Concentrations for each mineral in vent fluid particles. (bottom) Proportions (mol%) of each mineral in particulate samples. Note the changes in x and y axes between each site.

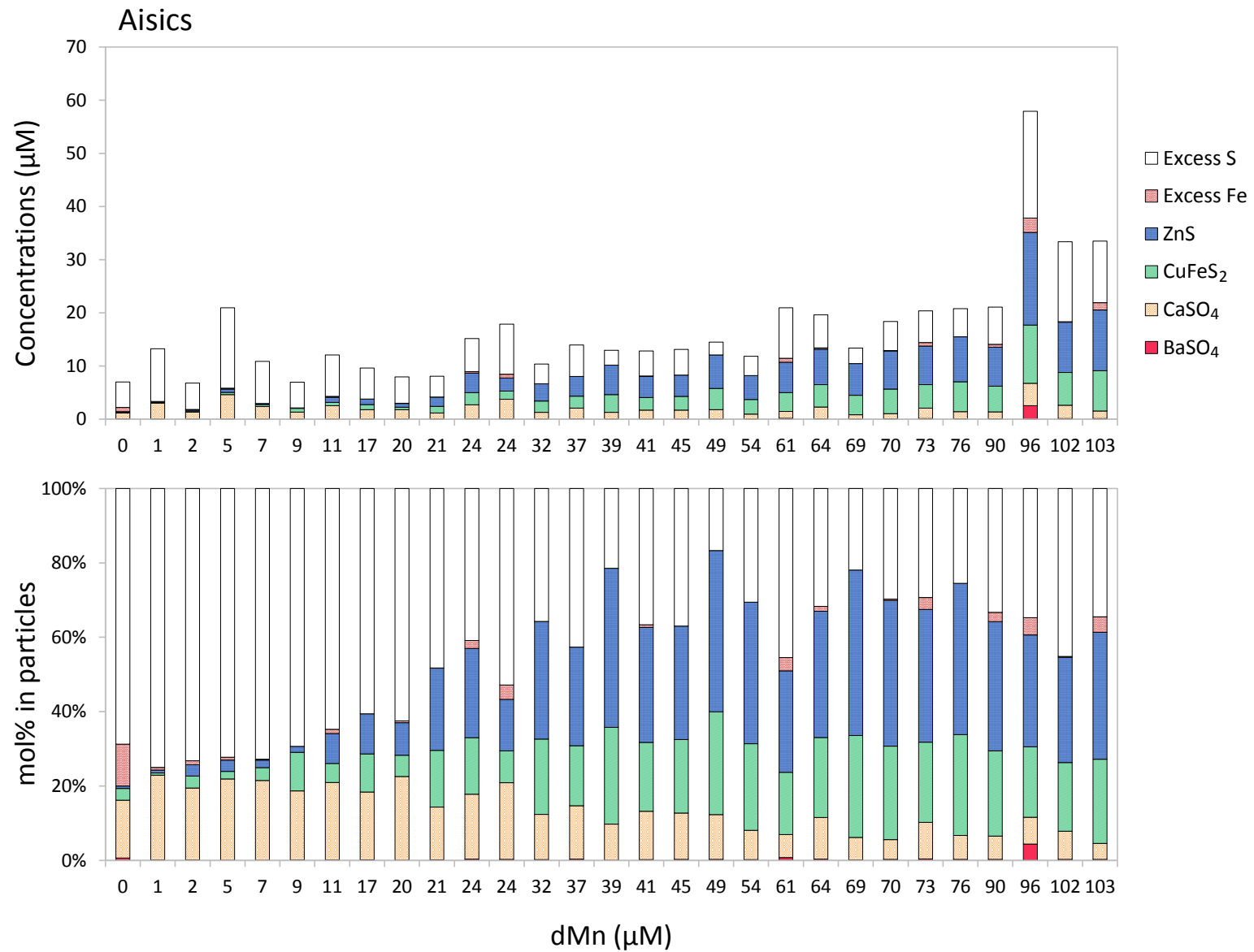
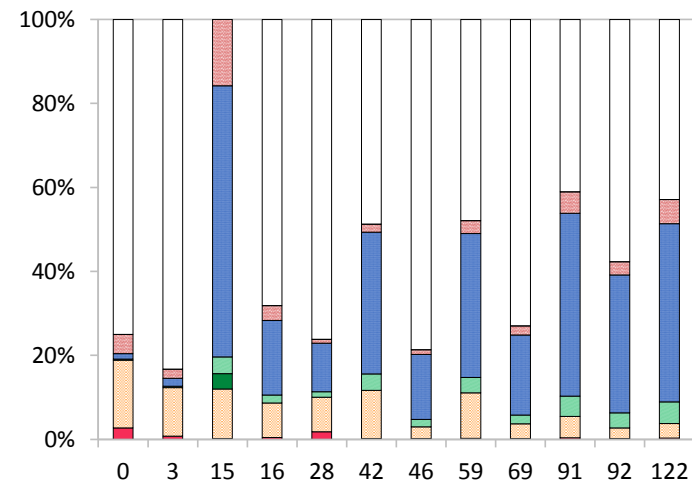
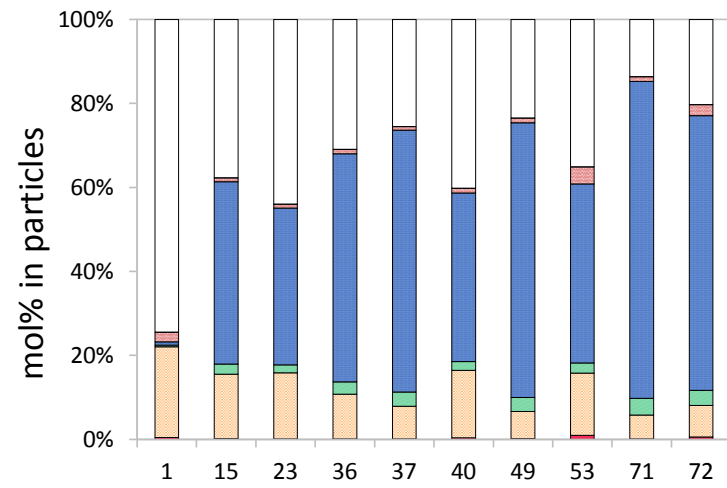
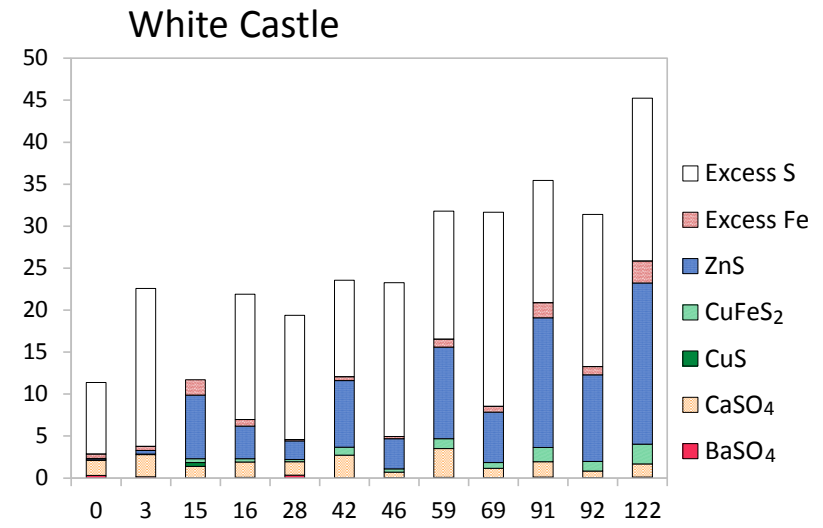
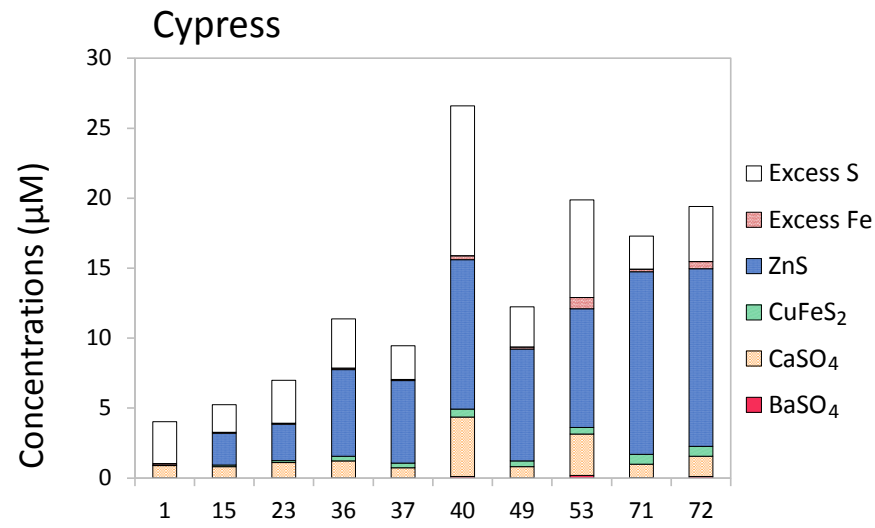


Figure V-8. (continued).



dMn (μM)

Figure V-8. (continued).

V.4.2.3. Correlations between the elemental concentrations in particles

Correlations between bulk particulate elements were investigated in order to strengthen the aforementioned assumptions on the chemical processes occurring over the mixing. The unique dataset used to compute the correlations includes all particulate concentrations for 8 elements measured in 2015 at the five vent sites (Capelinhos, Aisics, Y3, Cypress and White Castle). The Pearson correlation matrix obtained is presented in (Figure V-9).

High positive correlations (p -value < 0.05) are found between chalcophile elements such as pFe, pZn, pCu and total pS ($0.6 < r^2 < 0.8$) which supports their adsorption/inclusion on/in polymetallic sulfides. This is in agreement with many earlier studies of hydrothermal particles (Feely et al., 1987; Trocine & Trefry, 1988; Mottl & McConachy, 1990; Klevenz et al., 2011; Breier et al., 2012; Findlay et al., 2015). The adsorption of such divalent cations (e.g. Fe^{2+} , Zn^{2+} and Cu^{2+}) on one particular mineral is controlled by the surface charge of that specific mineral (Sverjensky, 2005). Knowing the pH of zero point charge (pH_{zpc}), i.e. the pH at which the surface of the solid is considered to be neutral (Duc, 2002), and the pH of the solution containing that solid, his surface charge can be estimated. According to the pH over the mixing (Figure V-7, Table SV-2), chalcopyrite and sphalerite carry a negative surface charge over the mixing zone ($\text{pH}_{\text{zpc}} = 5.1$ and 4 ; Kosmulski, 2009) except where the pH is lower than 5 and 4, respectively. Theoretically, Fe, Zn, and Cu should be thus attracted to those two sulfide minerals throughout the whole mixing zone studied. Nevertheless, we know that polymetallic sulfides form quickly, very close to the vent orifice and that their growth is not increasing once formed (Feely et al., 1987). This suggest that no additional adsorption processes would occur over the mixing.

The Pearson matrix displays low correlations between pCa or pBa and total pS (Figure V-9), although we observed precipitation of anhydrite and a few barite minerals. This is because the data table used for computation gathers five sites displaying significant differences in the fluid chemistry (e.g. Capelinhos and White Castle). If calculations are made site per site, statically significant correlations between pCa and pS are observed in the first part of the mixing ($\text{dMn} < 50 \mu\text{M}$) except for Capelinhos and Y3 (data not shown). However, pBa and pS do not appear to be correlated because of the very low concentrations measured for pBa.

The high correlation between pMg and pCa ($r^2 > 0.8$) strengthens our assumption that precipitation of caminite or Mg-Ca-mixed sulfate phases occurs upon mixing. Interestingly, pCa is also highly correlated to pSr. This feature probably reflects the substitution of Sr^{2+} into the anhydrite lattice which is possible because both Sr^{2+} and Ca^{2+} cations display similar ionic radius (Mills et al., 1998). Barium solid phases seem to be enriched in Sr too but not in Mg as both are not correlated. However, the resulting minerals formed are currently unknown, though it could correspond to inclusions of Sr onto barite crystal lattice. The possible association of these two elements with anhydrite and/or barite is also suggested by the molar ratios pMg/pFe and pSr/pFe, which display very similar trend to those of pCa/pFe and pBa/pFe ratios throughout the mixing (Figure SV-4).

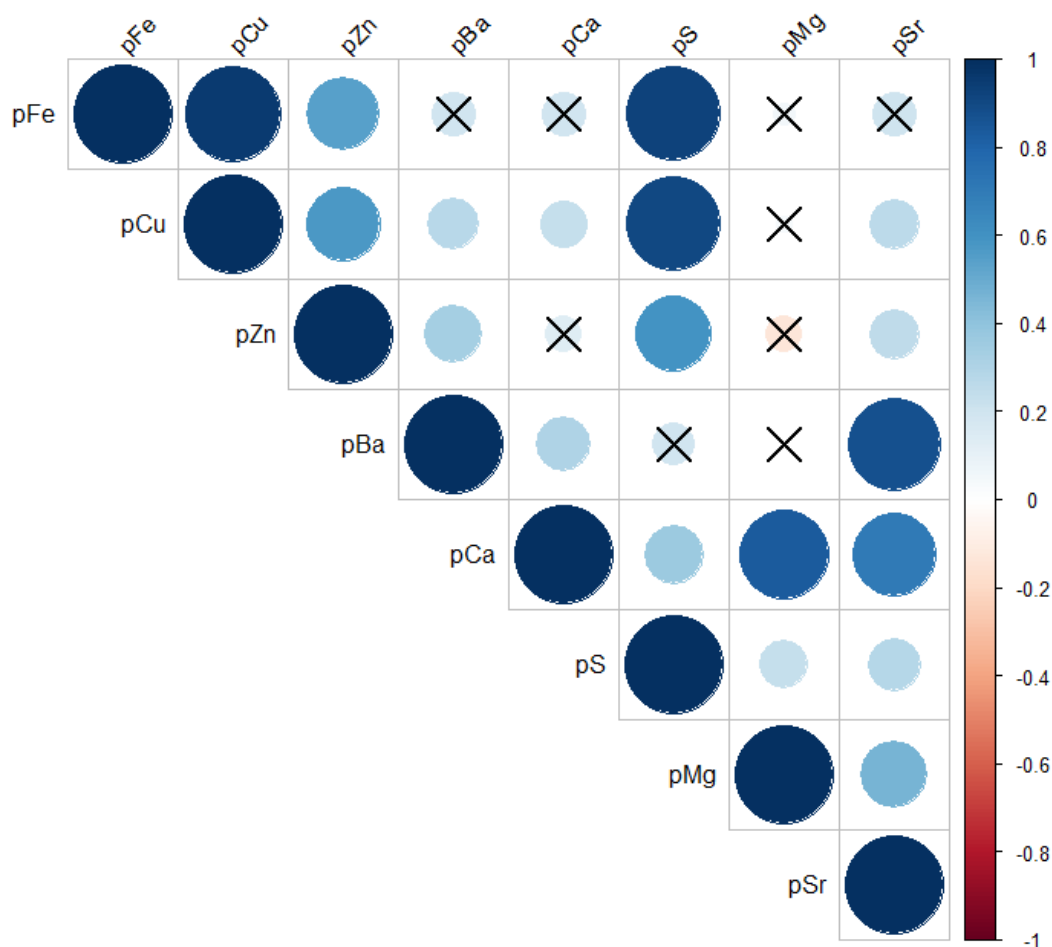


Figure V-9. Pearson correlation matrix of all particulate metal concentrations measured at the five vent sites: Capelinhos, Aisics, Y3, Cypress and White Castle. Crosses stand for correlations which are not statistically significant ($p\text{-value} > 0.05$). Size and intensity of circles are proportional to the correlation coefficients, as indicated on the right axis. Note that 2 more elements are taken into consideration (pMg and pSr) in addition to pFe, pCu, pZn, pBa, pCa and pS.

V.5. Conclusion

We addressed the dissolved and particulate partitioning of Fe, Cu, Zn, Ba and Ca in the early buoyant plume (4-150°C) of black and clear smokers from the Lucky Strike vent field (MAR). All smokers displayed similar metal partitioning upon mixing. Most of Fe, Ca and Ba were measured in the dissolved fraction ($< 0.45 \mu\text{m}$) whereas Cu and Zn were mainly found as particles ($> 0.45 \mu\text{m}$). This is in agreement with previous findings in the close proximity of the vent orifice (Klevenz et al., 2011; Findlay et al., 2015).

In addition, a decrease of the total Fe and Cu concentrations was observed from east to west, i.e. from Capelinhos to Sapin, highlighting a spatial variability of the chemical composition of the mixing throughout the vent field. Such variability was not as marked for Ba and Ca. The most striking disparity of the buoyant plume chemical composition was observed between Capelinhos and the western vents from the MLSHF whereas only subtle changes could be noticed for Fe and Cu between sites from the MLSHF. The variability of the chemical composition in the early mixing plume (50–150°C) between Capelinhos and sites from the MLSHF appeared to be mainly controlled by the end-members fluid signature. In other words, because of few chemical changes occurring in that part of the mixing, subsurface processes such as phase separation were assumed to be the main drivers of the chemical composition observed. The differences observed between sites from the MLSHF could result from variation in phase separation but also from both conductive cooling in subsurface and differences in channeling pathways (Leleu et al., submitted).

In the first part of the mixing (50–150°C), metal sulfides were the dominant minerals species. Such particles mainly consisted in sphalerite (or wurtzite) and chalcopyrite, in agreement with the statistically significant correlations obtained between pFe, pCu, pZn and total pS. Capelinhos and Y3 likely displayed greater pyrite concentrations than the other sites. However, with higher fluid dilution (4–50°C), metal partitioning was affected by different precipitation and oxidation processes. While sulfide minerals concentration progressively decreased, precipitation of anhydrite and likely other Mg-sulfate phases were observed to increase in the colder part of the mixing gradient. This clear trend has not been observed before, though known to occur *in situ*. The onset of Fe oxides formation was also noticed in

this specific area (4–50°C). Using the *in situ* filtration appeared thus important to take a ‘snapshot’ of particles while sampling and to limit additional precipitation of Fe oxides and dissolution of sulfate minerals upon cooling of the samples.

Although this contribution gives new insights on where are occurring simple chemical processes upon mixing, deeper analysis of the particulate metals should be further carried out to better assess their formation pathways as well as their crystalline structure. For instance isotopic studies of Fe or Cu coupled to mineralogical observation could be conducted on samples from the early mixing of smokers from the Lucky Strike field, as already performed on samples from the EPR (Rouxel et al., 2016; Toner et al., 2016). A particular attention should also be given to nanoparticles, widespread in hydrothermal plumes, as their surface reactivity has been shown to be much more important than for larger particles (van Leeuwen et al., 2013), suggesting that other elements adsorbed onto their surface could be transported kilometers away from the vent source.

Acknowledgement

We are grateful to captains and crew of the R/V Pourquoi Pas? and the Victor 6000 ROV for their assistance at sea, Mathilde Cannat and Jérôme Blandin coordinators of the projects and cruises, Nicolas Gayet for help in collecting samples, Julie Tourolle for the bathymetric map, Céline Liorzou, Marie-Laure Rouget and Bleuenn Gueguen (PSO) for ICP-AES and ICP-MS measurements. We acknowledge financial support from the French ANR Luckyscales project (ANR-14-CE02-0008-02) and the EU project EMSO (<http://www.emso-eu.org/>).

Supplementary information

Table SV-1. Dissolved and particulate concentrations for Mn, Fe, Cu, Zn, Ba and Ca in the early buoyant plume of White Castle, Capelinhos and Aisics from the Lucky Strike hydrothermal field (Momarsat 2016). Particulate concentrations for S, Mg and Sr as well as mean temperature and pH are also provided.

Vent site	Date of sampling	Echantillon	T °C	pH	dMn µM	dFe µM	pFe µM	dCu µM	pCu µM	dZn µM	pZn µM	pS µM	dBa µM	pBa µM	dCa mM	pMg µM	pSr µM
White Castle	28/08/2016	04627 A1	5.8	7.5	1.01	0.80	0.15	0.01	0.02	0.18	0.13	3.87	0.29	0.09	9.02	5.33	0.016
		04627 A2	10	6.5	4.73	5.44	n.d.	0.07	n.d.	0.37	n.d.	n.d.	1.34	n.d.	9.41	n.d.	n.d.
		04627 A3	21	5.9	14.05	17.10	0.86	0.03	0.61	0.16	2.21	8.25	2.95	0.02	10.45	4.96	0.012
		04627 B1	30	5.8	20.37	29.81	1.74	0.10	1.06	0.82	3.78	10.97	4.24	0.02	9.75	6.71	0.018
		04627 B2	42	5.6	39.46	51.63	n.d.	0.02	n.d.	0.19	n.d.	n.d.	6.91	n.d.	13.55	n.d.	n.d.
		04627 B3	64	5.4	64.77	84.31	3.96	0.14	2.01	1.37	8.45	19.51	10.25	0.06	15.34	2.52	0.017
		04627 C1	88	5.2	94.28	115.5	4.31	0.10	2.83	1.22	15.36	34.67	10.30	0.08	16.71	7.41	0.033
		04627 C2	112	5.1	113.4	131.0	n.d.	0.13	n.d.	1.31	n.d.	n.d.	10.42	n.d.	18.07	n.d.	n.d.
		04627 C3	135	4.9	144.8	164.3	15.05	0.17	4.98	1.15	30.24	84.00	10.70	0.53	19.33	3.10	0.071
Capelinhos	31/08/2016	05628 A1	5.6	7.4	0.93	3.17	0.11	< LOD	0.02	0.13	0.08	3.31	0.13	0.04	9.32	6.84	0.019
		05628 A2	10	6.3	4.42	19.67	n.d.	< LOD	n.d.	0.13	n.d.	n.d.	0.34	n.d.	6.04	n.d.	n.d.
		05628 A3	23	5.8	27.03	111.9	3.99	0.02	1.98	0.26	1.37	14.11	1.78	0.02	10.96	6.89	0.017
		05628 B1	29	5.6	41.49	167.1	5.44	0.02	2.86	0.22	1.49	20.93	2.77	0.03	11.87	5.55	0.016
		05628 B2	43	5.4	66.59	270.4	n.d.	< LOD	n.d.	0.27	n.d.	n.d.	3.68	n.d.	12.95	n.d.	n.d.
		05628 B3	56	5.3	86.06	350.7	12.50	< LOD	6.33	0.43	3.50	50.14	4.92	0.04	12.52	7.87	0.024
		05628 C3	76	5.1	121.8	501.9	16.08	< LOD	9.15	0.22	9.63	72.90	7.18	0.04	13.20	8.76	0.027
		05628 D1	95	5.0	157.5	645.0	20.80	< LOD	11.24	0.28	12.49	101.03	8.23	0.09	13.43	8.67	0.034
		05628 D2	108	4.9	174.9	673.4	n.d.	< LOD	n.d.	0.56	n.d.	n.d.	8.55	n.d.	12.96	n.d.	n.d.
05628 D3	138	4.8	188.8	716.3	16.85	0.10	12.95	0.84	11.35	133.04	10.69	0.10	12.41	12.21	0.047		
Aisics	05/09/2016	09632 A1	5.4	7.5	1.90	0.53	0.23	0.00	0.03	0.06	0.03	8.28	0.21	0.03	7.58	14.55	0.034
		09632 A2	13	5.8	5.03	10.16	n.d.	0.01	n.d.	0.07	n.d.	n.d.	1.66	n.d.	10.38	n.d.	n.d.
		09632 A3	19	5.4	9.85	19.67	0.92	0.12	0.89	0.16	0.15	3.06	2.79	0.01	10.92	1.01	0.004
		09632 B1	32	5.1	13.96	35.91	1.33	0.28	1.57	0.43	0.98	6.78	3.50	0.03	8.24	2.50	0.010
		09632 B2	56	5.4	42.47	88.65	n.d.	0.05	n.d.	0.18	n.d.	n.d.	10.01	n.d.	15.26	n.d.	n.d.
		09632 B3	74	5.2	38.42	93.37	14.70	0.41	18.65	0.57	15.65	94.74	10.41	0.28	12.02	42.51	0.144
		09632 C1	87	4.6	68.78	148.2	3.98	0.00	5.21	0.16	4.58	24.93	10.05	0.00	17.19	< LOD	< LOD
		09632 C2	114	4.7	77.50	157.2	n.d.	< LOD	n.d.	0.19	n.d.	n.d.	14.84	n.d.	17.67	n.d.	n.d.
		09632 C3	126	4.6	70.92	137.6	6.01	0.04	7.04	0.54	8.63	29.48	11.69	0.08	13.57	0.71	0.009

n.d. not determined (filters were kept for mineralogical observations).

Table SV-2. Free inorganic sulfides (ΣS) and dissolved O_2 data obtained at the main smoker of Aisics after *in situ* measurements with the CHEMINI analyser and the Optode (Aanderaa), respectively. pH was measured on board. $T_{\Sigma S}$ corresponds to the mean temperature monitored during the ΣS measurement. ΣS data can be plotted a function of either dMn or temperature thanks to the linear dMn-T relationship obtained at each smoker (data not shown).

Vent site	Sample	O_2	$O_2 (+/-)$	pH	$T_{\Sigma S}$	ΣS
		μM	μM		$^{\circ}C$	μM
Capelinhos Black smoker	06602 A1	287.0	0.9	7.6	3.98	16.95
	06602 A2	273.6	0.8	6.5	8.27	5.25
	06602 A3	270.3	0.9	5.9	21.32	10.00
	06602 B1	262.3	0.4	5.6	33.61	48.51
	06602 B2	237.6	5.1	5.5	39.79	39.21
	06602 B3	222.7	1.2	5.3	49.05	73.12
	06602 C1	212.2	4.3	5.2	62.94	92.06
	06602 C2	192.6	1.4	5.1	66.94	101.47
	06602 C3	163.2	7.2	5.1	78.40	114.76
	06602 D1	177.9	2.3	5.1	88.18	130.05
	06602 D2	149.2	1.2	5.0	100.50	145.52
	06602 D3	104.2	2.6	4.8	113.36	135.46
	06602 E1	102.1	2.3	4.8	121.12	166.92
	06602 E3	52.9	1.1	4.7	140.10	225.51
Aisics Black smoker	02598 A1	275.9	1.6	7.5	5.18	0.98
	02598 A2	177.2	529.0	6.4	12.08	5.29
	02598 A3	230.0	14.0	6.1	17.16	27.66
	02598 B1	243.5	1.0	5.6	31.11	62.57
	02598 B2	228.7	0.9	5.4	41.37	132.36
	02598 B3	210.1	2.7	5.1	47.04	138.07
	02598 C1	190.1	8.6	5.3	57.00	321.35
	02598 C2	214.7	4.3	5.2	72.56	264.72
	02598 C3	189.4	6.3	5.2	67.55	236.88
	02598 D1	218.9	1.7	5.3	54.97	250.24
	02598 D2	185.9	2.4	5.0	96.73	230.88
	02598 D3	142.7	27.3	4.9	108.49	191.44
	02598 E1	161.9	3.5	4.9	121.00	168.92
	02598 E2	139.5	3.0	4.7	132.94	173.40
02598 E3	146.2	1.5	4.7	153.81	186.85	

Table SV-2. (Continued).

Vent site	Sample	O ₂	O ₂ (+/-)	pH	T _{ΣS}	ΣS
		μM	μM		°C	μM
	07603 A1	268.1	0.5	7.3	4.10	12.77
	07603 A2	234.6	140.1	6.5	9.54	1.70
	07603 A3	255.2	0.8	6.1	21.93	7.28
	07603 B1	245.6	0.9	5.9	26.12	40.53
	07603 B2	234.9	1.8	5.7	39.10	89.41
	07603 B3	216.2	2.7	5.5	52.63	120.72
	07603 C1	182.6	3.5	5.3	63.92	125.35
Aisics	07603 C2	199.8	1.8	5.2	57.62	118.48
Black smoker	07603 C3	167.2	8.2	5.0	85.71	124.62
	07603 D1	193.9	1.9	5.1	90.94	134.21
	07603 D2	156.0	4.8	5.0	78.02	184.59
	07603 D3	143.2	6.1	4.9	97.13	171.78
	07603 E1	132.8	3.9	4.8	106.96	185.55
	07603 E2	135.2	4.2	4.8	131.01	205.39
	07603 E3	116.6	2.3	4.6	136.89	231.92
	10606 A1	247.0	1.9	7.4		
	10606 A2		n.d.	6.7		
	10606 A3	264.4	1.2	6.2		
	10606 B1	258.4	1.4	5.9		
Y3	10606 B2	249.0	1.9	5.8		
Black smoker	10606 B3	239.9	2.0	5.6		
	10606 C1	208.9	2.7	5.5		
	10606 C2	242.4	3.9	5.5		
	10606 C3	183.3	5.8	5.4		
	10606 D1	182.6	6.3	5.3		

Table SV-2. (Continued).

Vent site	Sample	O ₂	O ₂ (+/-)	pH	T _{ΣS}	ΣS
		μM	μM		°C	μM
	08604 A1	276.7	1.2	7.2	4.64	12.40
	08604 A2	247.5	2.5	6.0	12.23	19.51
	08604 A3	240.7	1.8	5.5	20.11	5.63
	08604 B1	257.1	1.4	5.7	25.33	47.67
Cypress	08604 B2	254.0	n.d.	5.5	38.56	131.33
Clear smoker	08604 B3	253.4	2.2	4.5	48.69	179.74
	08604 C1	228.1	1.5	5.3	62.98	221.42
	08604 C2	211.0	1.7	5.2	63.32	261.28
	08604 C3	218.4	2.0	5.1	84.07	305.64
	08604 D1	148.5	3.0	5.3	99.56	273.95
	05601 A1	262.5	3.1	7.0	6.40	17.53
	05601 A2	265.5	n.d.	6.2	19.08	16.77
	05601 A3	255.9	1.6	5.8	32.54	58.63
	05601 B1	246.7	2.4	5.6	49.28	245.66
White Castle	05601 B2	216.2	1.2	5.5	60.67	259.84
Black smoker	05601 B3	235.1	7.8	5.4	70.51	277.21
	05601 C1	211.1	2.9	5.4	91.05	278.65
	05601 C2	181.8	3.3	5.1	94.55	327.12
	05601 C3	208.1	3.4	5.2	122.11	364.58
	05601 D1	152.3	3.0	5.2	119.52	98.07

Table SV-3. pZn/pFe, pCu/pFe, pCa/pFe and pBa/pFe ratios in particles along the mixing gradient for the 3 years of sampling (2014, 2015 and 2016).

Vent site	Date of sampling	Echantillon	dMn	pZn/pFe	pCu/pFe	pCa/pFe	pBa/pFe
Aisics Black smoker	26 Jul 2014	09584 A1	0.04	0.21	0.19	-	0.04
		09584 A2	5.68	0.36	0.23	-	0.09
		09584 A3	-	0.64	0.39	-	0.10
		09584 B1	13.75	0.82	0.52	-	0.02
		09584 B2	29.82	0.70	0.88	-	0.02
		09584 B3	37.13	0.72	0.57	-	0.03
		09584 C1	43.90	1.67	1.00	-	0.01
		09584 C2	49.03	0.97	0.71	-	0.02
		09584 C3	52.12	1.25	0.84	-	0.02
		09584 D1	57.04	1.13	0.73	-	0.06
		09584 D2	88.13	1.23	0.86	-	0.04
		09584 D3	104.23	1.03	0.70	-	0.03
Aisics Black smoker	14 Apr 2015	02598 A1	1.08	0.64	0.46	17.54	0.08
		02598 A2	5.17	1.10	0.73	7.88	0.02
		02598 A3	11.06	1.29	0.82	3.34	0.01
		02598 B1	19.94	1.43	0.92	3.67	0.01
		02598 B2	23.67	1.12	0.69	1.67	0.02
		02598 B3	23.60	1.38	0.88	1.01	0.02
		02598 C1	37.16	1.64	1.06	0.89	0.02
		02598 C2	48.79	1.57	1.01	0.44	0.01
		02598 C3	44.92	1.55	1.02	0.63	0.02
		02598 D1	39.43	1.65	1.11	0.37	0.00
		02598 D2	64.33	1.49	0.94	0.49	0.01
		02598 D3	72.87	1.44	0.87	0.40	0.02
		02598 E1	83.39	1.43	0.92	0.40	-
		02598 E2	95.97	1.27	0.80	0.30	0.19
02598 E3	102.24	1.51	0.99	0.40	0.02		
Aisics Black smoker	21 Apr 2015	07603 A1	0.19	0.05	0.22	1.09	0.04
		07603 A2	2.31	0.73	0.76	4.59	0.03
		07603 A3	7.26	0.55	0.93	5.86	0.01
		07603 B1	8.72	0.15	1.01	1.79	0.01
		07603 B2	16.67	1.05	1.02	1.78	0.01
		07603 B3	20.75	1.45	1.00	0.93	0.01
		07603 C1	32.39	1.56	1.08	0.60	0.01
		07603 C2	41.28	1.61	0.96	0.68	0.01
		07603 C3	69.05	1.62	1.08	0.22	0.00
		07603 D1	53.60	1.64	1.10	0.34	0.01
		07603 D2	61.10	1.34	0.82	0.30	0.04
		07603 D3	70.19	1.54	0.99	0.21	0.01
		07603 E1	75.68	1.50	1.01	0.24	0.01
		07603 E2	89.97	1.37	0.90	0.25	0.01
07603 E3	103.12	1.28	0.85	0.16	0.01		

Table SV-3. (continued).

Vent site	Date of sampling	Echantillon	dMn	pZn/pFe	pCu/pFe	pCa/pFe	pBa/pFe
Aisics Black smoker	05 Sep 2016	09632 A1	1.90	0.12	0.14	-	0.14
		09632 A2	5.03	-	-	-	-
		09632 A3	9.85	0.16	0.97	-	0.02
		09632 B1	13.96	0.74	1.19	-	0.02
		09632 B2	42.47	-	-	-	-
		09632 B3	38.42	1.06	1.27	-	0.02
		09632 C1	68.78	1.15	1.31	-	-
		09632 C2	77.50	-	-	-	-
		09632 C3	70.92	1.44	1.17	-	0.01
Sapin Clear smoker	20 Jul 2014	05580 A1	0.79	0.29	0.02	-	0.47
		05580 A2	0.30	0.33	0.04	-	0.73
		05580 A3	11.87	1.94	0.06	-	0.73
		05580 B1	37.49	5.48	0.15	-	0.58
		05580 B2	62.40	9.70	0.22	-	0.70
		05580 B3	79.67	5.81	0.18	-	1.02
		05580 C1	134.76	8.18	0.25	-	1.30
		05580 C2	21.82	2.01	0.08	-	0.42
		05580 C3	15.71	1.74	0.07	-	0.32
Cypress Clear smoker	22 Jul 2014	06581 A1	1.59	1.06	0.05	-	0.68
		06581 A2	18.03	6.06	0.09	-	0.38
		06581 A3	29.44	8.59	0.14	-	0.31
		06581 B1	41.93	16.10	0.20	-	0.35
		06581 B2	51.14	15.05	0.26	-	0.41
		06581 B3	54.59	19.75	0.15	-	0.33
		06581 C1	95.20	13.32	0.17	-	0.30
		06581 C2	137.66	2.19	0.08	-	0.34
		06581 C3	143.25	2.62	0.07	-	0.23
Cypress Clear smoker	23 Apr 2015	08604 A1	0.92	0.29	0.15	7.94	0.16
		08604 A2	14.76	13.16	0.73	4.65	0.06
		08604 A3	40.10	12.59	0.67	5.03	0.12
		08604 B1	22.96	13.26	0.69	5.58	0.03
		08604 B2	35.97	13.71	0.74	2.69	0.02
		08604 B3	37.15	14.66	0.79	1.83	0.02
		08604 C1	48.62	14.50	0.75	1.43	0.03
		08604 C2	71.72	10.52	0.57	1.21	0.09
		08604 C3	71.49	14.87	0.78	1.12	0.03
08604 D1	52.80	6.58	0.37	2.29	0.14		

Table SV-3. (continued).

Vent site	Date of sampling	Echantillon	dMn	pZn/pFe	pCu/pFe	pCa/pFe	pBa/pFe
Y3 Black smoker	23 Jul 2014	07582 A1	2.83	0.50	0.27	-	0.48
		07582 A2	4.15	0.73	0.12	-	0.33
		07582 A3	14.56	1.96	0.50	-	0.17
		07582 B1	28.52	0.21	0.47	-	0.12
		07582 B2	29.31	0.45	0.43	-	0.16
		07582 B3	50.58	0.57	0.49	-	0.09
		07582 C1	75.13	0.27	0.41	-	0.22
		07582 C2	88.88	0.52	0.39	-	0.05
Y3 Black smoker	25 Apr 2015	10606 A1	0.65	0.44	0.12	2.03	0.10
		10606 A2	4.26	0.55	0.30	2.49	0.08
		10606 A3	11.78	0.56	0.36	0.42	0.02
		10606 B1	22.43	0.55	0.37	0.29	0.01
		10606 B2	26.88	0.66	0.43	0.27	0.003
		10606 B3	36.17	0.89	0.56	0.38	0.02
		10606 C1	44.45	0.73	0.48	0.20	0.003
		10606 C2	47.85	0.83	0.54	0.30	0.01
		10606 C3	70.83	-	-	-	-
		10606 D1	65.22	0.69	0.46	0.18	0.01
Capelinhos Black smoker	20 Apr 2015	06602 A1	0.19	0.50	0.34	0.00	-
		06602 A2	7.62	0.18	0.51	1.10	0.02
		06602 A3	21.38	0.05	0.39	0.28	0.005
		06602 B1	38.91	0.29	0.47	0.21	0.002
		06602 B2	36.66	0.36	0.55	0.24	0.002
		06602 B3	63.96	0.36	0.46	0.12	0.002
		06602 C1	84.09	0.40	0.57	0.14	0.003
		06602 C2	74.11	0.47	0.49	0.09	0.003
		06602 C3	89.34	0.21	0.74	0.44	0.005
		06602 D1	107.57	0.46	0.73	0.51	0.004
		06602 D2	122.20	0.55	0.74	0.48	0.004
		06602 D3	159.94	0.65	0.66	0.07	0.004
		06602 E1	158.24	0.61	0.61	0.10	0.01
		06602 E3	197.14	0.55	0.53	0.08	0.002
Capelinhos Black smoker	31 Aug 2016	05628 A1	0.93	0.69	0.14	-	0.36
		05628 A2	4.42	-	-	-	-
		05628 A3	27.03	0.34	0.49	-	0.01
		05628 B1	41.49	0.27	0.52	-	0.005
		05628 B2	66.59	-	-	-	-
		05628 B3	86.06	0.28	0.51	-	0.003
		05628 C1	-	-	-	-	-
		05628 C2	-	-	-	-	-
		05628 C3	121.77	0.60	0.57	-	0.003
		05628 D1	157.46	0.60	0.54	-	0.004
		05628 D2	174.91	-	-	-	-
		05628 D3	188.77	0.67	0.77	-	0.01

Table SV-3. (continued).

Vent site	Date of sampling	Echantillon	dMn	pZn/pFe	pCu/pFe	pCa/pFe	pBa/pFe
White Castle Black smoker	28 Jul 2014	11586 A1	1.44	0.36	0.16	-	0.07
		11586 A2	7.22	1.13	0.23	-	0.12
		11586 A3	14.49	2.60	0.40	-	0.07
		11586 B1	9.46	1.64	0.28	-	0.06
		11586 B2	18.44	3.81	0.44	-	0.03
		11586 B3	30.83	4.53	0.63	-	0.07
		11586 C1	72.27	4.88	0.74	-	0.09
		11586 C2	59.53	5.74	0.80	-	0.05
		11586 C3	37.81	5.05	0.78	-	0.07
		11586 D1	84.36	4.42	0.71	-	0.04
White Castle Black smoker	18 Apr 2015	04600 A1	0.02	0.27	0.04	3.34	0.56
		04600 A2	16.11	3.31	0.35	1.54	0.07
		05601 A1	2.87	0.78	0.13	4.70	0.30
		05601 A2	14.78	3.26	0.39	0.60	0.01
		05601 A3	28.48	5.35	0.60	3.80	0.84
		05601 B1	45.80	5.34	0.61	0.96	0.06
		05601 B2	42.16	5.81	0.67	1.98	0.02
		05601 B3	58.68	5.10	0.54	1.61	0.03
		05601 C1	68.85	4.46	0.50	0.82	0.04
		05601 C2	122.35	3.87	0.47	0.32	0.02
05601 C3	91.15	4.37	0.49	0.51	0.04		
05601 D1	91.67	4.86	0.53	0.38	0.02		
White Castle Black smoker	28 Aug 2016	04627 A1	1.01	0.90	0.12	-	0.57
		04627 A2	4.73	-	-	-	-
		04627 A3	14.05	2.57	0.71	-	0.03
		04627 B1	20.37	2.17	0.61	-	0.01
		04627 B2	39.46	-	-	-	-
		04627 B3	64.77	2.13	0.51	-	0.02
		04627 C1	94.28	3.57	0.66	-	0.02
		04627 C2	113.36	-	-	-	-
04627 C3	144.76	2.01	0.33	-	0.04		

PCA

Principal Component Analysis (PCA) was used to determine groups of sites with fluids of similar chemical properties (PCA was performed using R). Total concentrations of Fe, Cu, Zn (TFe, TCu, TZn and TBa) were normalized to TMn to overcome the dilution effect and were then averaged for each mixing gradient. Average values obtained in 2014 and 2015 at all sampling sites (including Tempo and Montsegur) were used for PCA. The first axis of the PCA accounted for 45% of the variability in fluid composition, separating the most Fe-Cu-enriched sites (Capelinhos, Y3 et Aisics) from sites were Zn and Ba where more concentrated (Sapin, Tempo, White Castle et Cypres). The second axis (40%) separated Cypress, White Castle and Tempo from the other sites because of higher TMn concentrations, i.e. lowest ratios. Four groups were inferred from this PCA: 1) Capelinhos, 2) Aisics and Y3, 3) Cypress and White Castle and 4) Sapin. Interestingly, Montsegur and Tempo depart from Aisics, despite their close localization in the field (Figure IV-1). This is probably because diffuse and auxiliary smokers were sampled at these two sites (instead of main black smokers), leading to different chemical properties of the fluids.

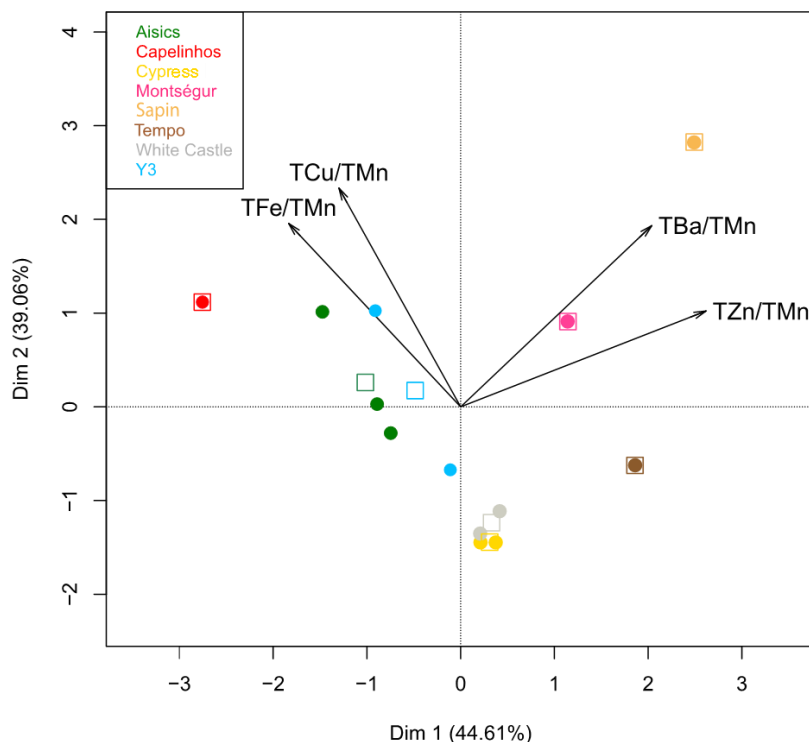


Figure SV-1. PCA showing the different groups of sites with similar chemical properties. Total concentrations of Fe, Cu, Zn and Ba normalized to total Mn and then averaged at each mixing gradient are used for PCA. Only fluids emanating from the main black smokers are taken into account except at Montsegur and Tempo (diffused and auxiliary smokers). Each point depicts one mixing gradient (for each year). Squares symbolize the average of all mixing gradients at each vent site.

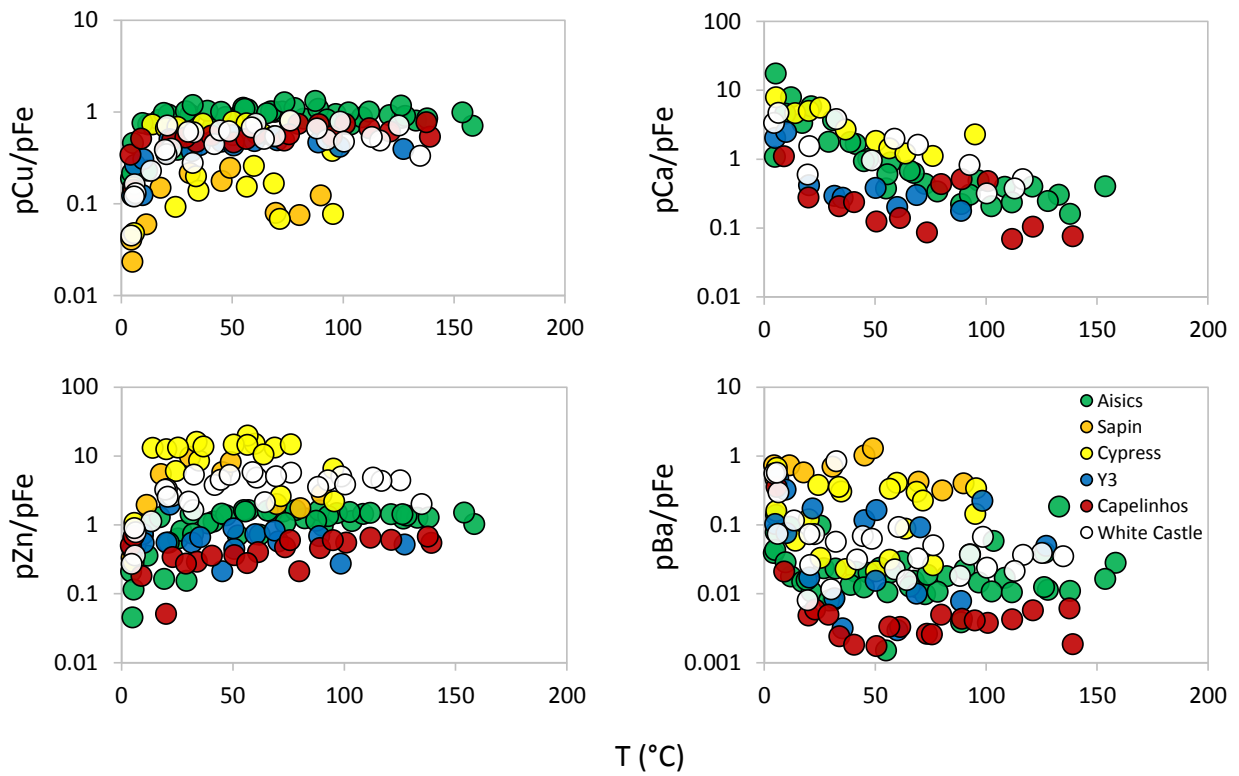


Figure SV-2. Molar ratios pCu/pFe, pZn/pFe, pCa/pFe and pBa/pFe in particles versus temperature (T°C) at Aisics, Sapin, Cypress, Y3, Capelinhos and White Castle for the 3 years of sampling.

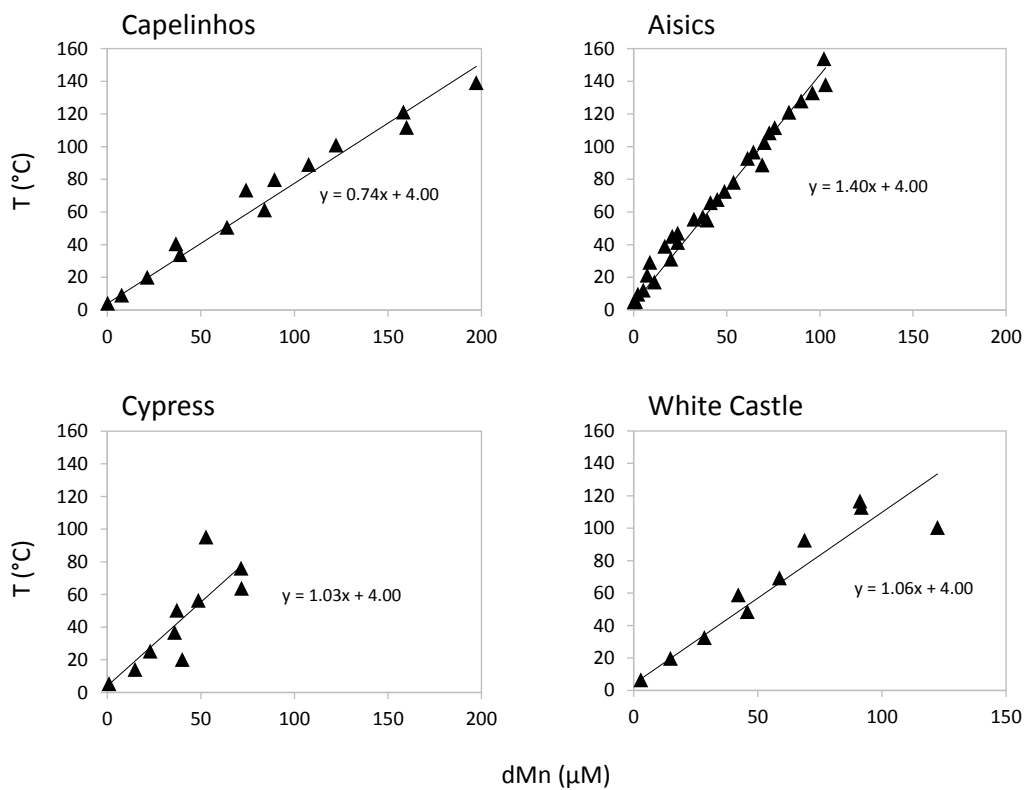


Figure SV-3. dMn-T relationship obtained at Capelinhos, Aisics, Cypress and White Castle with the PEPITO sampler.

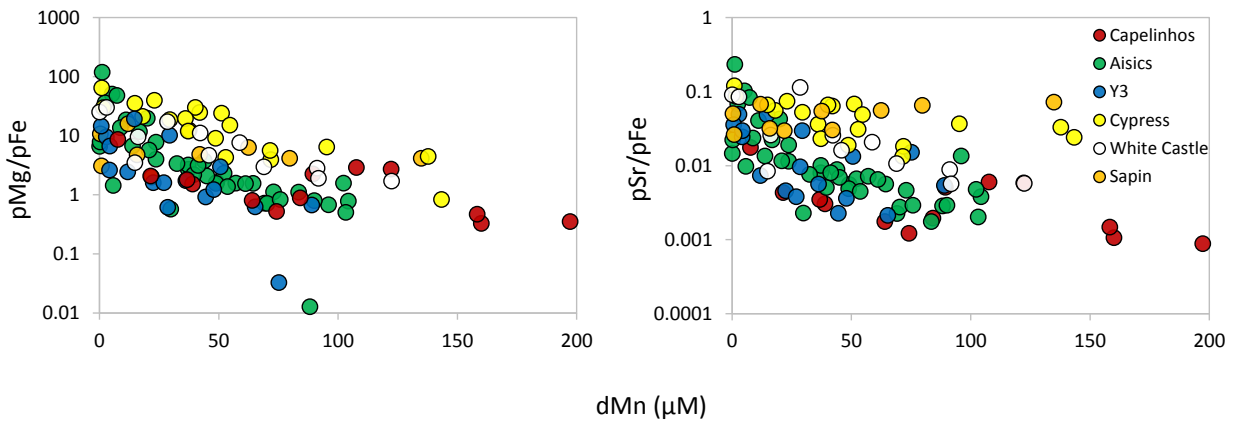


Figure SV-4. Molar ratios pMg/pFe and pSr/pFe in particles versus dMn for the 3 years of sampling.

Chapitre VI. Spéciation du cuivre dans le mélange

L'objectif de cette étude était de mesurer la concentration et la force de complexation de ligands spécifiques du cuivre dissous dans la zone de mélange fluide hydrothermal-eau de mer. Il s'agissait également d'apporter de nouvelles réponses quant à la nature et la source des ligands détectés.

Les ligands détectés semblent d'origine hydrothermale car leurs concentrations augmentent en fonction des concentrations en manganèse dissous. De façon intéressante, les concentrations mesurées montrent un « profil » similaire à celui obtenu pour les concentrations *in situ* en sulfures inorganiques. Les deux paramètres étudiés, à savoir ligands et sulfures, proviennent donc de la même source : le fluide hydrothermal.

La force de complexation des ligands mesurés ($\log K'_{CuL}$; moy. 12.9) est similaire à celle publiée auparavant pour des ligands organiques forts du cuivre (thiols) provenant du milieu hydrothermal ($\log K'_{CuL} \sim 13$), mais également proche de celle obtenue pour les complexes inorganiques cuivre- hydrogénosulfure ($\log K'_{CuHS} \sim 13$).

Dans les conditions de laboratoire, la capacité complexante mesurée dans les échantillons résulte probablement d'un mélange entre ligands organiques forts (thiols) et ligands inorganiques soufrés (ex : $Cu(HS)_2$) capables de résister à l'oxydation progressive des échantillons. Dans les conditions *in situ*, les sulfures inorganiques seraient toutefois majoritairement impliqués dans la stabilisation du cuivre en phase dissoute, les concentrations mesurées en sulfures inorganiques étant supérieures à 100 μM pour l'ensemble des échantillons analysés et les sources de matière organique complexante du cuivre étant limitées dans la zone étudiée.

Les résultats obtenus sont présentés sous forme de publication scientifique, acceptée le 21 Novembre 2017 dans la revue « Environmental Chemistry » (Référence EN17150R2).

On the nature of dissolved copper ligands in the early buoyant plume of hydrothermal vents

L. Cotte^{1,2}, D. Omanović³, M. Waeles², A. Laës⁴, C. Cathalot⁵, P.M. Sarradin¹ and R.D. Riso²

Accepted: 21 November 2017 (EN17150R2)

¹LEP/EEP/REM, Ifremer, F-29280 Plouzané, France (*Correspondence: laura.cotte@univ-brest.fr);
²LEMAR, Université de Bretagne Occidentale, F-29280 Plouzané, France (matthieu.waeles@univ-brest.fr);
³LPCT, Ruđer Bošković Institute, 10002 Zagreb, Croatia (omanovic@irb.hr);
⁴LDCM/RDT/REM, Ifremer, F-29280 Plouzané, France (agathe.laes@ifremer.fr);
⁵LGM/GM/REM, Ifremer, F-29280 Plouzané, France (cecile.cathalot@ifremer.fr)

Abstract

Copper released by deep-sea hydrothermal vents has been recognized to be partly stabilized against precipitation by its complexation with strong Cu-ligands. Yet, the sources and nature of these compounds in such environments are still not fully understood. This study shows that the Cu-ligands detected are hydrothermally sourced and could be mainly inorganic sulfur species. Here we investigated the apparent speciation of Cu in the early buoyant plume of two black smokers (Aisics and Y3) from the hydrothermal vent field Lucky Strike (Mid-Atlantic Ridge) using competitive Ligand Exchange – Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry (CLE – AdCSV). We have assessed the apparent Cu binding ligands concentration ([L]) and the corresponding conditional stability constant ($\log K'$) for 24 samples. At the smoker Aisics, [L] ranged from 18.2 to 2970 nM. $\log K'_{\text{CuL}}$ ranged from 12.4 to 13.4. At Y3, the binding capacity of natural ligands was from 32.5 to 1020 nM, with $\log K'_{\text{CuL}}$ ranging from 12.5 to 13.1. Total dissolved Cu ranged from 7.0 to 770 nM and from 12.7 to 409 nM at Aisics and Y3, respectively. Our results show that the amount of ligand L increases with dissolved Mn (dMn) concentrations, suggesting a hydrothermal origin of the Cu-ligands detected. In addition, such high concentrations of Cu-ligands can only be explained by an additional abiotic source differing from organic processes. Based on the massive *in situ* concentrations of free sulfides (up to 300 μM) and on the striking similarities between our $\log K'_{\text{CuL}}$ and the $\log K'_{\text{Cu(HS)}}$ previously published, we infer that the Cu binding ligands could be predominantly inorganic sulfur species in the early buoyant plume of the two vent sites studied.

Keywords: copper, speciation, hydrothermal vent, sulfides, Atlantic

VI.1. Introduction

Speciation studies are crucial for understanding the biogeochemical cycle of trace metals in the open ocean. Commonly used to predict the biological availability and the toxicity of metals on microorganisms (Hirose, 2006), chemical speciation also brings new insights on which chemical species are controlling the fate of a particular metal in a specific environment. Hydrothermal fluids are the results of the leaching of oceanic crustal basalts by hot and acidic percolated seawater through the seafloor (Alt, 1995); as a consequence, they are enriched in various inorganic (Charlou et al., 2000) and in small amount of organic species (Reeves et al., 2014; McCollom et al., 2015). The plumes discharging to the deep ocean are a complex mixture of dissolved and particulate species (Charlou et al., 2000; Klevenz et al., 2011), mostly reduced, which concentrations depend on the extent of the basalt alteration (i.e. water/rock interactions), as well as the proportion of subsurface mixing with seawater (Edmond et al., 1979b). Initial concentrations of species in the plume are also impacted by chemical reactions occurring throughout the mixing of the hydrothermal fluid with seawater.

Despite this complex mixture, previous speciation studies have emphasized the ability of inorganic sulfides to reduce the toxicity of divalent iron (Luther et al., 2001) or copper (Edgcomb et al., 2004) by forming metal-sulfide complexes. These previous findings suggest that inorganic sulfides contribute to metal-complexation in hydrothermal vents. More recently, dissolved copper from deep-sea hydrothermal vents (Sander et al., 2007; Powell, 2014) and from shallow hydrothermal sources (Kleint et al., 2015) has been recognized to be partly stabilized against precipitation by its complexation with strong organic chelates. These organic ligands, probably thiols (Sander et al., 2007), have been assumed to compete against inorganic sulfide complexation, hence preventing a part of Cu from being precipitated across the mixing with seawater. Model simulations have even shown that such organic compounds likely increase the solubility of copper, impacting thus the global Cu-fluxes in the ocean (Sander & Koschinsky, 2011). Specific organic ligands for iron have also been detected in hydrothermal buoyant plumes (Bennett et al., 2008; Hawkes et al., 2013a; Kleint et al., 2016), suggesting a stabilization in the dissolved phase as well as a higher solubility of iron in the deep ocean.

However, the source and nature of these organic compounds in such environments are still poorly known. Organosulfur compounds coming from biologically-rich diffuse areas, rather than typical oceanic ligands (e.g. humic substances, Whitby & van den Berg, 2015) have been

suggested to be the main organic species found in such environment and thus to represent these organic ligands (Sander et al., 2007; Powell, 2014; Kleint et al., 2015). Despite these assumptions, the potential impact of reduced sulfur species on metal speciation is still pointed out (Powell, 2014; Kleint et al., 2015). Because of their massive concentrations in the hydrothermal end-members (from μM to mM levels) (Hawkes et al., 2013a; Powell, 2014), inorganic sulfides should indeed play an important role in metal-complexation in the early buoyant plume.

In this study we provide new data on the apparent speciation of Cu in the early buoyant plume of two black smokers located in the Lucky Strike hydrothermal vent field (Mid-Atlantic Ridge). We discuss the apparent ligand concentrations obtained in line with DOC levels and, for the first time, with the *in situ* measurements of total inorganic sulfides in the buoyant plume. We then anticipate on what is the nature of the copper binding ligands in the studied area in line with the corresponding *in situ* parameters measured.

VI.2. Theory

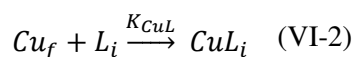
VI.2.1. Copper complexation

Assessing metal speciation, i.e. its different chemical forms in natural waters, is an ambitious task in such marine environments. In fact, the complex matrix of natural samples is full of different chemical species naturally interacting between each other and potentially competing for that metal. In the bulk solution, copper (Cu) is usually found as free aqueous cation (Cu_f) and complexed by different ligands, according to the mass balance equation (VI-1):

$$[d\text{Cu}] = [\text{Cu}_f] + \sum_i [\text{CuX}_i] + \sum_i [\text{CuL}_i] \quad (\text{VI-1})$$

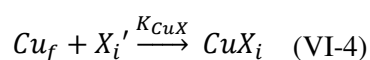
where $d\text{Cu}$ refers to the total dissolved concentration of copper in the bulk solution, $[\text{CuX}_i]$ to the concentration of Cu bound to well-defined inorganic ligands X_i (e.g. Cl^- , CO_3^{2-} , OH^- , F^- , etc.) and $[\text{CuL}_i]$ to the concentration of Cu bound to undefined ligands L_i . In seawater, the ligands L_i generally correspond to dissolved organic compounds but may also include inorganic colloids and sulfide species with high stability constants (e.g. simple $\text{Cu}(\text{HS})^+$ and $\text{Cu}(\text{HS})_2$ complexes or multinuclear sulfide clusters; Rozan et al., 2000a).

The proportion of Cu complexed by each inorganic ligand X_i can be assessed thanks to their corresponding stability constant reported in literature (e.g. Turner et al., 1981; Byrne et al., 1988; Turner et al., 2016). However, the assessment of the fraction of Cu bound to the ligands L_i is not straightforward since this fraction is an ‘unlimited’ mixture between simple molecules (e.g. amino acid) and more complex structures (e.g. humic substances) which are still difficult to isolate (Buffle, 1988; Filella, 2009). As each ligand from this mixture can provide several metal binding sites with specific metal-affinities (Dzombak et al., 1986), the usual simplification is to gather binding sites of similar complexation properties into a discrete ligand class. Each ligand class ($L_i; 1 < i < n$) thus refers to a homologous ligand group of similar binding-strength. Ligand classes are ranked from the strongest, denoted as the ‘ L_1 ’ ligands, to the weakest, referred to the ‘ L_n ’ ligand. It is assumed that the interaction of free Cu (Cu_f) with a specific binding-site (e.g. in the L_1 class) forms 1:1 metal-ligand complexes, as described by the equilibrium reaction (VI-2) and the corresponding thermodynamic equilibrium stability constant (VI-3) (Pižeta et al., 2015):



$$K_{CuL} = \frac{[CuL_i]}{[Cu_f][L_i]} \quad (\text{VI-3})$$

The charges of the different species involved are omitted to simplify. Note that considering only that particular equilibrium is an ideal case where there are only these two species (Cu_f and L_i) in the bulk solution. In practice, both are involved in numerous competing side reactions depending on the sample composition. The stability constant K_{CuL} has therefore to be adapted according to the experimental conditions (pH, major ion composition, etc.) to reflect as best as possible the stability of the complex of interest (CuL_i) (Powell, 2014). Side reactions involving the ligands X_i are fully identified as major ion composition and pH are well known in seawater (van den Berg, 1982) and can be summarized by the chemical equilibrium (VI-4), where $[X_i']$ refer to the concentration of unbound ligands:



Side reactions for L_i are predominantly interactions between protons and other competing cations such as Ca^{2+} and Mg^{2+} with the ligand of interest. As the degrees of protonization and of complexation are not known in seawater, it is not possible to correct the thermodynamic stability constant K_{CuL} for such side reactions (van den Berg, 1982). The use of the so-called ‘conditional stability constant’ K'_{CuL} which takes into account all interfering side reactions is therefore favored (VI-5):

$$K'_{CuL} = \frac{[CuL_i]}{[Cu'][L'_i]} \quad (\text{VI-5})$$

where $[Cu']$ refers to the sum of the concentrations of free copper ions (Cu_f) and of copper bound to other compounds than the ligand (L_i) (VI-6):

$$[Cu'] = [Cu_f] + [CuX_i] \quad (\text{VI-6})$$

and where $[L'_i]$ denotes the total concentration of the ligand targeted not bound to copper. This includes the concentration of the protonated ligand $[LH_i]$, the free ligand concentration $[L_{i_f}]$, as well as the concentration of the complexes of L_i with other ambient cations (M_j) (VI-7):

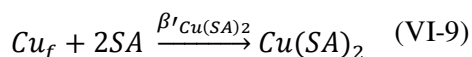
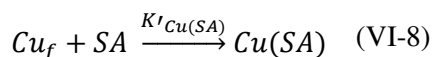
$$[L'_i] = [L_{i_f}] + [LH_i] + \sum [M_jL_i] \quad (\text{VI-7})$$

K'_{CuL} is therefore unique to each solution considered.

VI.2.2. Titration of natural binding ligands

The quantitative analysis of natural ligands L_i requires techniques that need to be sensitive enough and highly selective. Electrochemical procedures are widely used for this purpose, especially anodic stripping voltammetry (ASV) (Bruland et al., 2000) and competitive ligand exchange - adsorptive cathodic stripping voltammetry (CLE-AdCSV) (van den Berg, 1982). ASV techniques are suitable for metals which are able to form amalgams with mercury (Cu, Cd, Pb, Zn), allowing the direct measurement of labile inorganic or weak organics complexes (Bruland et al., 2000). The CLE-AdCSV relies on a competitive exchange of the target metal between natural ligands L_i and a well-known added ligand and is therefore suitable for many

metal such as Cu or Fe. In the present study, salicylaldoxime (SA) was selected as the added ligand (Campos & van den Berg, 1994) to perform the complexometric copper-ligand titrations. The SA added (in excess) is usually assumed to form two electroactive complexes, i.e. $Cu(SA)_x$ ($x = 1$ or 2), according to the chemical equilibrium (VI-8) and (VI-9):



where $K'_{Cu(SA)}$ and $\beta'_{Cu(SA)_2}$ are the conditional stability constants for $Cu(SA)$ and $Cu(SA)_2$, respectively. They are both described according to the equations (VI-10) and (VI-11), respectively.

$$K'_{Cu(SA)} = \frac{[Cu(SA)]}{[Cu_f][SA']} \quad (VI-10)$$

$$\beta'_{Cu(SA)_2} = \frac{[Cu(SA)_2]}{[Cu_f][SA']^2} \quad (VI-11)$$

These two parameters depend on the sample composition because of the ability of SA to react with other metal such as Fe (Abualhaija & van den Berg, 2014; Kleint et al., 2016). For instance, freshly formed colloidal Fe, likely highly abundant in our hydrothermal samples (e.g. Waelles et al., 2017), was found to be re-dissolved by the added SA (Abualhaija & van den Berg, 2014). The addition of SA is then followed by additions of progressively increasing concentrations of Cu to titrate the natural ligands L_i in solution. Once full equilibrium is reached, the $Cu(SA)_x$ complexes are adsorbed to the mercury drop electrode by application of a defined potential and then stripped from the drop. The current measured from the stripping step corresponds to the reduction of the accumulated complexes (from Cu(II) to Cu(0)) and is proportional to the quantity of $Cu(SA)_x$ adsorbed to the drop, itself proportional to the concentration of $Cu(SA)_x$ in the bulk solution. It should be noted that the addition of SA in excess changes the natural mass balance equation which has to be reconsidered as follows (VI-12):

$$[dCu] = [Cu_f] + \sum_i [CuX_i] + \sum_i [CuL_i] + [Cu(SA)_x] \quad (VI-12)$$

The total concentration of the $[Cu(SA)_x]_T$ complexes is then inferred by combining equations (VI-10) and (VI-11) as follows (VI-13):

$$[Cu(SA)_x]_T = [Cu_f](K'_{CuSA} \cdot [SA] + \beta'_{Cu(SA)_2} \cdot [SA]^2) \quad (VI-13)$$

The conditional stability constants K'_{CuSA} and $\beta'_{Cu(SA)_2}$ were calculated and adapted according to salinity using the two empirical relationships provided by Campos & van den Berg (1994). The amount of the non-electroactive CuL_i species and, thereafter, the complexing parameters of the ligand of interest (L_i) could finally be inferred using equation (VI-12).

VI.2.3. Side reaction coefficient

The introduction of side reaction coefficients (SRC) is a way to simplify all calculations based on the multiple chemical equilibrium at stake, as mentioned above. These coefficients reflect the combined effect of all side reactions occurring between Cu and the other ligands in the bulk solution, i.e. X_i or L_i ligands. They express the competitive strength of each type of ligand for Cu and are equivalent to the concentration ratio of complexed to free copper ion as shown in equations (VI-14) and (VI-15) (Pižeta et al., 2015):

$$\alpha_L = \frac{[CuL_i]}{[Cu_f]} = K'_i \cdot [L'_i] \quad (VI-14)$$

$$\alpha_X = \frac{[Cu']}{[Cu_f]} = \frac{[CuX_i] + [Cu_f]}{[Cu_f]} = K'_i \cdot [X'_i] \quad (VI-15)$$

Where α_L and α_X refer to the side reaction coefficients in which Cu is involved with L_i and X_i , respectively. In the case of the AdCSV method, the SRC related to the complexation of labile Cu by the added SA ($\alpha_{Cu(SA)_x}$) has to be taken into account and the CuX_i species are assumed to be negligible when compared to the excess of SA added. Knowing the given

conditional stability constants K'_{CuSA} and $\beta'_{Cu(SA)_2}$, the SRC α_{SA} is inferred from the equation (VI-13) which can be rewritten as follows (VI-16):

$$\alpha_{Cu(SA)_x} = K'_{CuSA} \cdot [SA'] + \beta'_{Cu(SA)_2} \cdot [SA']^2 \quad (VI-16)$$

Combining equations (VI-10), (VI-11) and (VI-16) leads to the simpler relationship for the assessment of $[Cu(SA)_x]_T$ (VI-17):

$$[Cu(SA)_x]_T = \alpha_{Cu(SA)} \cdot [Cu_f] \quad (VI-17)$$

The final fitting of the obtained experimental data to mathematical model (see below) will be therefore less complicated, whatever the calculation procedure used.

VI.2.4. Calculation of the complexing capacity

The current measured during the stripping step is proportional to the total concentration of the $Cu(SA)_x$ complexes in the bulk solution and to the corresponding sensitivity S of the analytical method used. The current (I_P) can therefore be expressed as follows (VI-18):

$$I_P = S \cdot [Cu(SA)_x]_T \quad (VI-18)$$

And thus combining equations (VI-17) and (VI-18):

$$I_P = S \cdot \alpha_{Cu(SA)} \cdot [Cu_f] \quad (VI-19)$$

Knowing $\alpha_{Cu(SA)}$, I_P and S , the concentration of free copper $[Cu_f]$ can be calculated from equation (VI-19), enabling then the determination of $[CuL_i]$ and, finally, the assessment of the complexation parameters (Powell, 2014).

The complexing parameters K'_{CuL} and $[L'_i]$ need further well-established mathematical transformations to be estimated. In the case where only one ligand class is detected, the Ružić/van den Berg (Ružić, 1982; van den Berg, 1982) and the Scatchard (Scatchard, 1949) linearizations methods are generally used and expressed by the equations (VI-20) and (VI-21),

respectively. Both resulting plots provide a linear relationship from which the two parameters are deduced.

$$\frac{[Cu_f]}{[CuL_i]} = \frac{[Cu_f]}{[L'_i]} + \frac{1 + \alpha_{Cu(SA)}}{[L'_i] \cdot K'_{CuL}} \quad (VI-20)$$

By plotting $[Cu_f]/[CuL_i]$ against $[Cu_f]$, $[L'_i]$ is indeed determined from the inverse of the slope of the linear regression and K'_{CuL} is obtained from the inverse of the x-axis intercept.

$$\frac{[CuL_i]}{[Cu_f]} = -K'_{CuL} \cdot [CuL_i] + K'_{CuL} \cdot [L'_i] \quad (VI-21)$$

In a different manner, the Scatchard transformation requires to plot $[CuL_i]/[Cu_f]$ versus $[CuL_i]$ to estimate L'_i and K'_{CuL} . When two or more ligand classes are present, these mathematical transformations provide a curvature shape of the final plot. The Ružić/van den Berg transformation could be extended to a multi-ligand system (Bruland et al., 2000) but not the Scatchard method (Omanović et al., 2015). In that case, a non-linear regression such as the Langmuir/Gerringa technique (Gerringa et al., 1995) is recommended to better fit the experimental titration curve and to provide correct estimate of L'_i and K'_{CuL} corresponding to each class detected. The non-linear Gerringa method is shown in equation (VI-22) and can be extended to a multi-ligand system:

$$[CuL_i] = \frac{K'_{CuL} [Cu_f] [L'_i]}{1 + K'_{CuL} [Cu_f]} \quad (VI-22)$$

The plot of $[CuL_i]$ versus $[Cu_f]$ is used to fit the experimental titration curves. For a multi-ligand system, a mathematical software is needed to perform the non-linear fitting. For better interpretation and viewing of the above transformations, the reader should refer to the work of Wells et al. (2013). The authors provide an overview of simulated data analysis with the corresponding plot for each method. Above described approaches are based on analytical solutions, however, a methodology based on solving the true mass-balance equilibria of all components included in the system was developed and recommended for the CLE-AdCSV technique (Hudson et al., 2003; Garnier et al., 2004b; Sander et al., 2011; Wells et al., 2013; Omanović et al., 2015; Pižeta et al., 2015). A particular advantage of this approach is its

ability to process experimental data obtained at different ‘detection windows’ as an unified set of data, leading to a reliable estimation of complexation parameters (Hudson et al., 2003; Sander et al., 2011; Wells et al., 2013; Pižeta et al., 2015). In the present study, the software ProMCC (Omanović et al., 2015) was used to fit the experimental data. ProMCC includes both analytical solutions and the mass balance equilibrium approach. The mass balance equilibrium approach, referred as ‘complete complexation fitting model’ in ProMCC was used for all calculations, as described in the method section.

VI.3. Methods

VI.3.1. Sampling sites

Hydrothermal fluid samples were collected at the Lucky Strike vent field (37°N) during two oceanographic cruises on the RV Pourquoi Pas? and the Atalante (Momarsat 2015: <http://dx.doi.org/10.17600/15000200> and Momarsat 2016: <http://dx.doi.org/10.17600/16001200>).

The Lucky Strike Seamount is located southwest of the Azores Islands on the slow-spreading Mid-Atlantic ridge (MAR) (~ 2.2 cm/yr, DeMets et al., 1990; Cannat et al., 1999) and extends over almost 11 km at depth between 1800 and 2000 m (Humphris et al., 2002). The volcano summit is made of three volcanic cones surrounding a flat depression which hosts a fossil lava lake as well as the Lucky Strike vent field (average depth: 1690 m). Hydrothermal activity is gathered around the lava lake which prevents hydrothermal fluids from directly discharging through the crust (Fouquet et al., 1995; Humphris et al., 2002; Ondréas et al., 2009). The Lucky Strike vent field displays a wide variety of emission and structures which are all hosted on a basaltic substratum (Barreyre et al., 2012). Two black smokers from Lucky Strike were selected to study the nature of the Cu-binding ligands: Aisics (32°17.34’N; 32°16.53’W, 1690 m depth) and Y3 (37°17.51’N; 32°16.67’W, 1726 m depth) (Figure VI-1). At each site, *in-situ* filtration was carried out in the early buoyant plume of each smoker using the PEPITO sampler (Sarradin et al., 2007) implemented on the ROV Victor 6000 (Figure VI-1).

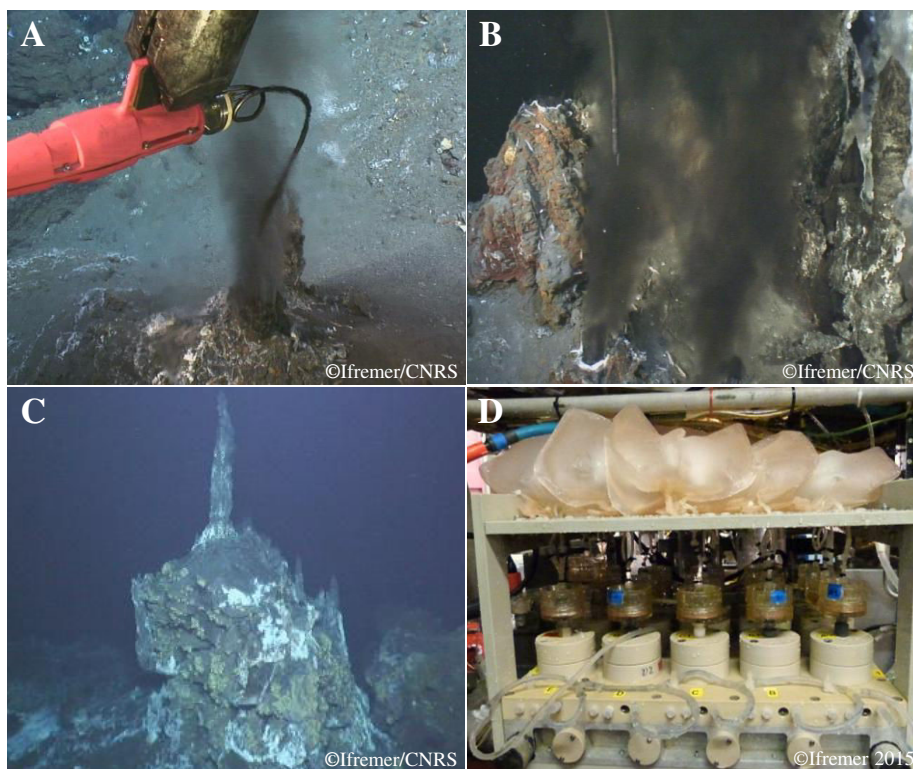


Figure VI-1. (A) Main black smoker Aisics (Endmember temperature: 307°C) at the Lucky strike vent field (MAR) sampled during the Momarsat 2015 and 2016 cruises using the PEPITO sampler. The titanium-Silicon inlet coupled to the ROV temperature probe is also shown. (B) Main black smoker Y3 (Endmember temperature: 326°C) during sampling. (C) Overall view of the site Y3, Lucky Strike (MAR). (D) PEPITO sampler implemented on the ROV with freshly collected samples filtered *in-situ*. The reader might see that 2 PVC-bags were attached to each filter holder: 2 bags for each sample were thus collected in 2015. After recovery, one bag was frozen at -20°C whereas the other one was poisoned with NaN₃ and stored at 4°C with the aim to compare the impact of sample storage on Cu speciation. As freezing was suspected to worsen the aggregation of colloidal phases, only poisoned bags were analyzed at that moment. Samples collected in 2016 were treated the same way, as indicated in the text.

VI.3.2. Sampling method

Prior to use, all equipment used for sampling and filtration was rigorously washed with diluted hydrochloric acid (pH 2, Suprapur, Merck) and rinsed with ultrapure water (Milli-Q element system). The *in-situ* filtered samples were collected by pumping water into 2L-PVC/DEHP blood bags (Terumo, sterile treated by ethylene oxide, 1BDT200BM) with on-line filtration at 0.45 μm (HATF, Millipore). For each dive, sampling was performed towards increasing temperatures, i.e. from the seawater-dominated to the hydrothermal-dominated part of the mixing zone, thus minimizing potential contamination of the sampler. The acid-cleaned titanium-silicone nozzle of the sampling device was first positioned in the buoyant plume, at 1 to 2 m from the vent orifice. A high-temperature probe coupled to the nozzle was used to

monitor the temperature at each point of the mixing gradient sampled. When the temperature probe was stabilized at 4°C (coldest part of the mixing), the pumping of the first sample (A1) was started and held for 3 to 5 min. The nozzle was then shifted downwards within the central part of the buoyant plume with temperature increments of ~ 10°C until reaching values ranging from 100 to 150°C. Overall, 15 samples were collected for each of the 2 mixing gradient sampled. Pumping was systematically stopped in case of a steep increase in temperature (e.g. 10°C to 100°C in a few seconds) or a chimney structure collapsing to avoid samples contamination by particles.

Coupled to the PEPITO sampling, one chemical miniaturized analyzer (CHEMINI; Vuillemin et al., 2009) was used for the *in situ* measurement of sulfides ($\Sigma S = HS^- + S^{2-} + H_2S$) (Le Bris et al., 2000). Briefly, ΣS measurement is based on flow injection analysis with colorimetric detection (methylene blue method). The chemical analyzer was calibrated *in situ* at the beginning and at the end of each dive using S(-II) stock solutions. Hydrothermal solutions were directly pumped without any filtration and the signal acquisition (~ 3 min) was initiated at the same time as the PEPITO sampling (the same titanium-Silicon cannula is used for both PEPITO and CHEMINI). The chemical species analyzed corresponded to an operationally defined fraction of sulfides, herein called free sulfides. This fraction included the dissolved and particulate sulfides in unfiltered seawater that are labile enough to react with methylene blue at pH 4.7 (acetate buffer). *In situ* measurement of dissolved oxygen was performed using an optode (Aanderaa).

Immediately after recovery of the ROV, samples were processed in the chemical lab on board (clean lab, P100 000) and pH was measured on dedicated aliquots using a daily-calibrated pH-meter (NBS buffers: pH 4, 7 and 10, 25°C). Each bag was then sub-sampled for further spectrometric analysis of the total dissolved concentrations of dissolved manganese (dMn). Aliquots were stored in acid-cleaned 15 mL-polypropylene tubes (Elkay) and immediately frozen at -4°C until on shore analysis. The remaining volume in the PVC/DEHP-bags was dedicated to Cu-speciation measurements.

VI.3.3. Storage strategy and analyses performed for the assessment of Cu speciation

The protocol used for storage and on-shore analyses for the assessment of Cu speciation is summarized in Figure VI-2. In total, thirty hydrothermal samples were dedicated to the study of Cu-binding ligands. Samples collected in 2015 were poisoned directly inside the PVC/DEHP-bag with sodium azide (NaN_3 , extra pure, Merck) and stored at 4°C for one year. For 500 mL of sample, a volume of $150\ \mu\text{L}$ of NaN_3 (0.2 M) was added.

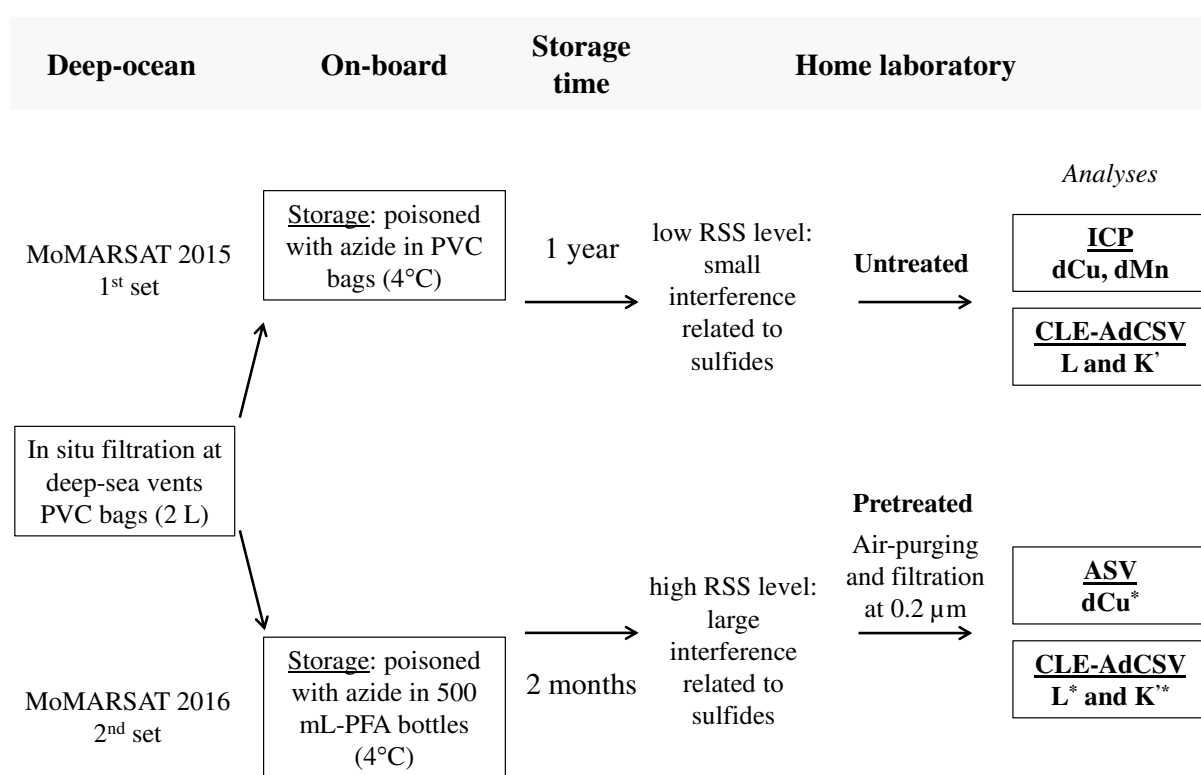


Figure VI-2. Summary diagram of the strategy used from the storage to the analyses for the assessment of the Cu complexing parameters. Samples stored in PFA-bottles were also analyzed by ICP for total dissolved copper (dCu) before being pretreated (see paragraph VI.3.5). RSS denote reduced sulfide species.

It should be mentioned that both frozen and poisoned samples were available in 2015, with the aim at comparing the effect of sampling storage on Cu-speciation measurements (Figure VI-1). Though no comparative study was done yet, we chose the poisoning method because we suspected freezing to worsen aggregation of colloidal phases (black precipitates were regularly seen inside frozen bags). In addition, freezing at -20°C was reported to modify the

original speciation of Cu, suggesting that this storage was not fully adapted for such measurements compared to a storage at 4°C (Buck et al., 2012). However, storage of our samples (4°C) was longer (1 year), meaning that changes in speciation can occur before Cu titration analyses and that the results obtained for this year should be discussed cautiously. Samples from the second cruise were immediately transferred in 500-mL-PFA bottles after recovery on board and also poisoned with azide before storage at 4°C for 2 months. Aliquots from bags and bottles were then analyzed on shore by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (HR ICP-MS) for total dissolved copper (dCu) concentrations (see paragraph VI.3.5).

Reduced sulfide species (RSS) concentrations appeared to be so high in 2016 that a pretreatment of samples was needed to enable any electrochemical measurement of labile Cu. Prior to ligand competition analysis, samples were purged with clean air for about 1h30 to remove volatile sulfides. They were left to equilibrate overnight and then filtered at 0.2 µm. Samples were not acidified before purging to minimize the chemical changes of the natural inorganic and organic ligands. We also tested the procedure which involves acidification of sample and purging with N₂, as described by Sander et al. (2007), but we did not observe any improvement in the voltammogram shape when compared to the ‘air purging’ method we applied. The clean air purging led to the oxidation of some inorganic RSS as SO₄²⁻ but also as S₀ or polysulfides particles that probably trapped some dissolved Cu. To ensure a correct measurement of the remaining dissolved Cu, pretreated samples were re-analyzed by ASV as described in section VI.3.4.2.iv. The final Cu concentrations obtained for pretreated samples are labelled dCu* and are used for calculations of L* concentrations and of log K*_{CuL}. L* and log K*_{CuL} will thus represent the complexing parameters for Cu-binding ligand resistant to oxidation processes. The pre-treatment was not required for samples from 2015 because of the lower apparent RSS concentrations. Dissolved copper concentrations (dCu) obtained by HR ICP-MS were used for calculations of L and log K'_{CuL}. For voltammetric titration experiments, untreated samples refer to samples collected at Y3 and Aisics in 2015.

Because samples collected in 2016 were treated differently than those collected in 2015, the two datasets could not be directly compared. Despite this important issue, each dataset enabled to shed different insights on the speciation of Cu in hydrothermal vents and was thus used accordingly. On one hand, samples from 2015, which remained untreated, were the most comparable to the other Cu speciation data that have been previously published. This dataset was also the most reflective of relatively unperturbed Cu speciation, bearing in mind that any

hydrothermal sample is perturbed during storage or pH buffering. On the other hand, samples from 2016 enabled to discuss on the relative importance of organic ligands relative to inorganic ligands.

VI.3.4. Voltammetric measurements

VI.3.4.1. Analytical equipment and reagents

Voltammetric measurements were performed using the potentiostat-galvanostats PGSTAT128N or μ Autolab III (Metrohm) controlled by GPES 4.9 software coupled with a three-electrode system 663 VA stand (Metrohm) at the Ruđer Bošković Institute (RBI), Croatia. The working electrode was a Hanging Mercury Drop Electrode (HDME) (drop area: 0.25 mm^2). A double junction Ag/AgCl/UVSW and a platinum wire were used as the reference and the counter electrodes, respectively. UVSW refers to UV-irradiated seawater collected near shore of Šibenik (Croatia). Solutions were stirred during the deposition step by a quartz or a Teflon stirrer rotating at 3000 rpm. Experiments were conducted in a quartz cell with a working volume of 10 mL. All measurements were carried out at room temperature ($\sim 25^\circ\text{C}$). pH was monitored using a pH-metre (Orion Research). Water was purified by reverse osmosis and then deionized using a Milli-Q system ($18.2 \text{ M}\Omega$, Millipore). All sample containers were acid-cleaned with 10% nitric acid (HNO_3 65%, analytical reagent grade) and thoroughly rinsed with Milli-Q water before use. Only fluorinated ethylene propylene (FEP) or perfluoroalkoxy (PFA) bottles were used. Prior to voltammetric measurement, an aqueous stock solution containing 0.05 M salicylaldehyde (SA, 98% Sigma) was prepared and stored at 4°C . A 1 mM SA standard was then prepared from the 0.05 M stock solution and used for voltammetric analyses. A pH buffer was made by dissolution of boric acid (Suprapur, Merck) in 0.35 M ammonia ($> 25\%$, Fluka) to obtain a 1 M solution. The addition of $100 \mu\text{L}$ of this buffer in 10 mL sample gave a pH of 8.2 in the cell. Slightly acidic Cu standards solutions (10^{-6} , 10^{-5} and 10^{-4} M) were prepared in Milli-Q water (pH ~ 3) from a $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu-stock solution (Fluka).

VI.3.4.2. Determination of Cu complexing parameters by CLE-AdCSV

VI.3.4.2.i. Titration procedure

The Cu binding ligands concentration ($[\text{L}]$ or $[\text{L}^*]$) and the corresponding conditional stability constant ($\log K'$ or $\log K'^*$) were assessed using Competitive Ligand Exchange – Adsorptive

Cathodic Stripping Voltammetry (CLE – AdCSV) with SA as the competing ligand (Campos & van den Berg, 1994). In order to perform CLE-AdCSV experiments within the linear range of the method (up to ~400 nM of Cu_T), untreated samples with high Cu content (1st set) were diluted 10-fold in clean UVSW ($\text{dCu} < 1 \text{ nM}$). Higher dilutions were needed for 3 samples (02598 B1, 02598 D3 and 02598 E3) whose dilution factors were 30, 20 and 20, respectively. Pretreated samples (2nd set) were not diluted as the signal measured without addition of Cu was generally low.

Preparations for titration experiments were carried out under a laminar flow hood in a 500 mL-acid-cleaned FEP bottle and in fifteen 30-mL-acid-cleaned FEP flasks with ETFE screw caps. A 16th 30-mL flask was used for the blank. The analysis was carried out using an automated system equipped with a home-made sample changer which allowed the addition of the sample in the cell plus a rinse between each aliquot. A volume of 20 mL was needed in each of the 15 flasks (i.e. 10 mL for the rinse and 10 mL for the analysis). A total volume of 300 mL of sample was thus necessary for the experiment. When 10-fold diluted, 30 mL of sample was first transferred in the 500-mL FEP bottle. Then, borate buffer and SA were added in order to reach a pH of 8.2 ± 0.2 and a SA concentration of $4 \mu\text{M}$ in final solution. UVSW was finally added to achieve the total volume of 300 mL. 20 mL aliquots of the solution were then pipetted into the 15 FEP flasks. Cu was added to each flask in logarithmic steps (Garnier et al., 2004b) progressively increasing the additions from 0 to 300 nM by using automatic burette system (XE1000, TECAN). The blank consisted of UVSW prepared directly in the 30-mL flask with 0.01 M borate buffer and $4 \mu\text{M}$ of SA. The 16 flasks were left to equilibrate overnight at room temperature (8 h minimum). Concentration of labile Cu was then determined by CSV using 30 to 180 s deposition time. The deposition potential was -0.1 V followed by a 5 s equilibration time and a cathodic scan from 0.05 V to -1.6 V using the square wave (SW) mode (step potential 2 mV, frequency 50 Hz). Five repetitions for each aliquot were made for quality control. Overall, precision was better than 2%. The titration experiment performed in UVSW showed fully linear response, confirming that the chosen titration range was adequate.

Voltammogram treatment was achieved using the software ECDSOFT (Omanović & Branica, 1998) and will be further detailed in section VI.3.4.2.iii. Final titration curves were plotted in the ProMCC software and conditional stability constants as well as ligand concentrations were modelled using the complete complexation-fitting model (Omanović et al., 2015). For all samples, the use of 1 ligand model gave proper estimations of both conditional stability

constants and Cu-binding ligands concentrations. It should be noted that, in few cases, the Ruzic-van den Berg and Scatchard linearization plots gave indication of the presence of two ligand classes. However, the deviation from the linearity was caused mostly by the first three points of the titration curves. In these cases, unusually high stability constants with huge uncertainties were obtained for the first ligand. Such cases are considered as unrealistic and the ‘outlier’ points were discarded in the treatment by using a one-ligand model.

VI.3.4.2.ii. Side reaction coefficient

Most of samples were diluted in UVSW of salinity 38 resulting in a final salinity of around 35-36 in the measured samples. As salinity and the SRC of CuSA were close among samples, calculations of stability constants for diluted samples were all conducted with a salinity value of 36. Values of 9.54 and 14.96 for $\log K'_{CuSA}$ and $\log \beta'_{Cu(SA)_2}$ were obtained and used for all further calculations. A value of 13 was chosen for inorganic side reaction coefficient α_x and used in calculations (Pižeta et al., 2015).

VI.3.4.2.iii. Signal treatment and final titration curves

All voltammograms treatment was performed using the software ECDSOFT available at <https://sites.google.com/site/daromasoft/home/ecdssoft> (Omanović & Branica, 1998). Raw signals were first corrected from noise using automatic smoothing (Savitsky-Golay method; Pižeta et al., 1999). Smoothed voltammograms were then automatically subtracted by the blank (which was flat in the potential range of Cu(SA)_x peak). Additionally, the baseline at the position of Cu(SA)_x peak was manually subtracted for each voltammogram using the ‘spline’ procedure (Omanović et al., 2010). The reduction peak corresponding to the Cu(SA)_x complexes was found at ~ 0.35 V (Figure VI-3). A ‘shoulder’ was also observed on the positive side of the main Cu-SA peak and could be linked to other Cu-complexes existing in the sample, such as Cu-sulfides nanoparticles (Ciglencečki et al., 2005; Krznarić et al., 2006, 2008).

VI.3.4.2.iv. Total dissolved Cu in pretreated samples

Total dissolved Cu concentration in pretreated samples (dCu^{*}) was determined using differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV). Prior to analysis, 10 to 20 mL of hydrothermal fluid samples were acidified to pH 2 (20 to 40 μ L of HNO₃ 69 %, Suprapur) and then UV-irradiated overnight (250 W high pressure mercury lamp). Electrochemical

parameters were adapted from Omanović et al. (2006). Samples were first deaerated by purging the solution for at least 5 min. The deposition potential was -1 V for 120 or 180 s followed by an anodic scan from -0.45 to 0 V using the differential pulse (DP) mode (modulation time 40 ms, modulation amplitude 40 mV, step potential 2 mV and interval time 0.1 s). A 2-s potential-jump to -1.3 V was applied at the end of the accumulation time to desorb any layer of natural organic matter from the mercury drop (Louis et al., 2008). The equilibration time was set to 5 s. Cu concentration was determined using the standard addition method. Every measurement was repeated 3 times for quality control.

VI.3.5. Total dissolved Cu and Mn concentrations in untreated samples

Untreated samples (both sets) were analyzed by HR ICP-MS (Element 2, Thermo Finnigan; at IRB, Zagreb) and by ICP-AES (Ultima 2, Horiba Jobin Yvon; at PSO, Brest) for dCu and dMn concentrations, respectively. The measurement of dCu concentrations was performed after dilution of the samples from bags and PFA-bottles in a 2% HNO₃ solution (dilution factor: 10) spiked with a stock solution of indium (1 g.L⁻¹) as internal standard (final concentration: 10 µg.L⁻¹). External standards of Cu were then prepared in the matrix matching media (UWSV, 2% HNO₃) for the assessment of dCu. The analysis of dMn was conducted on aliquots stored in 15 mL pre-cleaned polypropylene tubes (Elkay) dedicated for ICP measurements. Preparation of solutions and standards is more detailed in Cotte et al. (2015). Blanks included several replicates of the 2% HNO₃ solution as well as ultrapure water processed in the PEPITO sampler. Repeatability (n = 10) was 3% for dMn and 4% for dCu. Dissolved concentrations presented here were generally well above the detection limits. Blanks were below detection limits and mostly negligible when compared to dissolved concentrations. It should be mentioned that acidification alone in sulfidic waters has been previously reported to result in a significant underestimation of total dissolved Cu because of the formation of stable Cu sulfide phases which can adsorb onto bottle walls (Simpson et al., 1998). However, overlooking total dCu concentrations is much more critical for the correct interpretation of the dCu spatial distribution in relation to the hydrothermal vent distance, than for the complexation study by which we tried to identify possible ligands (organic/sulfur derived) which control Cu speciation. Due to the complexity of such studies, including sample collection, preservation, storage and, finally, measurement, it is certain that some absolute values (e.g. concentrations of dCu) do not correspond to the ambient conditions. However, the

observed experimental/voltammetric phenomena are supposed to be mostly unaffected regardless of the total concentrations of some compounds.

VI.3.6. Dissolved organic carbon

Samples were pipetted in glass tubes cleaned with 10% HNO₃ (analytical reagent grade), rinsed with Milli-Q water and calcinated for 4 hours at 450°C. Dissolved organic carbon (DOC) measurement was conducted by direct injection of the sample into the furnace for combustion at a temperature of 680°C through a highly sensitive catalyst (Pt) (Benner & Strom, 1993). Formed CO₂ was then measured by a non-dispersive infrared analyzer (NDIR). Dissolved inorganic carbon (DIC) was removed from the solution by acidification of each sample with a 2% HCl solution to pH 2-3 and bubbling with clean air stream for 10 min. Calibration was performed using potassium hydrogenophthalate as a standard. Sample from each cuvette was measured in triplicate and standard deviation was calculated (0.01 mg.L⁻¹). Note that DOC was only measured on the 2016 samples.

VI.4. Results and discussion

VI.4.1. Master variables

All Cu speciation parameters and the associated master variables measured in the present study are summarized in Table VI-1, Table VI-2 and Table VI-3. Dissolved manganese (dMn) was used as conservative tracer because of its well-known very slow scavenging rate in the plume (Cowen et al., 1990; Field & Sherrell, 2000). As expected, samples from the early buoyant plume were highly enriched in dMn at both sampling sites compared to typical deep-seawater concentrations (dMn ~ 0.5 nM at 1700 m depth, Yeats et al., 1992). The 3 sets of samples collected at Aisics (2015 and 2016) and Y3 (2015) displayed dMn concentrations ranging from 1 to ~ 100 µM indicating that the examined area corresponds to a dilution of the hydrothermal solution with local seawater of ~ 3 to ~ 300 (Table SVI-1). In addition, similar T–dMn linear relationships were observed at both vent sites (T ~ 1.5dMn).

Dissolved Cu concentrations (dCu) in untreated samples were generally found in the range 10-800 nM at both vents with values from 12 to 770 nM and from 13 to 409 nM at Aisics and Y3, respectively (Table VI-1). This is much higher (one or two orders of magnitude) than the

ambient concentrations reported in deep-seawater of the North Atlantic (2–3 nM; Buckley & van den Berg, 1986; Jacquot & Moffett, 2015) but typical of hydrothermal input. As opposed to dMn, concentrations for dCu differed between the two vent sites, Y3 displaying globally higher dCu concentrations than Aisics (dCu = 5.6dMn vs. dCu = 3.0dMn, respectively). This discrepancy suggests different physico-chemical properties in the corresponding end-members fluids (e.g. higher dCu at Y3). Note that at Aisics, a low year-to-year variability of dCu in the mixing gradient was observed for the 2 sampling years (Table VI-1 and Table VI-2). In pretreated samples, dissolved Cu concentrations (dCu^{*}) were much lower than the original dCu. Indeed, dCu^{*} at Aisics varied between 2.50 and 14 nM whereas corresponding dCu ranged from 7 to 410 nM (Table VI-2). Such difference arises from the removal of the dCu by adsorption onto the PFA bottle walls over the storage period and by additional scavenging onto the newly-formed particles resulting from the air-purging treatment.

VI.4.2. *In situ* concentrations of sulfides and oxygen

Concentrations of *in situ* free sulfides ($\Sigma S = HS^- + S^{2-} + H_2S$) and dissolved oxygen are summarized in Table VI-3. *In situ* concentrations of ΣS ranged from 1 to 320 μM and from 5 to 350 μM at Aisics in 2015 (dive 02598) and in 2016 (dive 09632), respectively. The ΣS concentrations were slightly higher at Y3 as they were ranging from 52 to 415 μM . Like for dCu, this difference could be due to a different chemical signature of each end-member fluid. Note that the ΣS data were not measured in 2015 at Y3. We thus chose to use the ΣS data measured in 2014 at the same site. Such earlier data can be considered representative of free sulfide conditions occurring at Y3 considering the very low variability observed for other chemical parameters at that site between 2014 and 2015 (Waeles et al., 2017). As expected, *in situ* ΣS levels were increasing with dMn and T, towards the vent orifice (Figure VI-5, Figure VI-6 and Figure VI-7). Note however the positive anomaly in ΣS observed at Aisics where ΣS concentrations reach more than 300 μM at around 50 μM of dMn (Figure VI-5). Changes in the *in situ* dissolved oxygen (O_2) levels along the mixing gradient were not as steep as it was noticed for ΣS . Concentrations were indeed slowly decreasing with increasing dMn concentrations from 276 to 143 μM (avg = 200 μM) and from 264 to 182 μM (avg = 230 μM) at Aisics and Y3, respectively (Table VI-3). The two vent sites generally displayed similar oxygen levels throughout the mixing gradient, though slightly lower levels were sometimes found at Aisics (e.g. at dMn in the range 10–50 μM).

VI.4.3. Description of the voltammograms

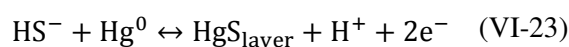
In our hydrothermal samples, voltammograms differed from those classically obtained in seawater because of the occurrence of interferences on the Cu(SA)_x signal as well as several additional peaks. As their description can provide an ‘imprint’ of the hydrothermal environment, a complete scan from 0.05 to -1.6 V was performed during stripping. None of these interferences or additional peaks were detectable when analyzing UVSW, indicating a natural origin of the compounds involved and not an artifact from the method. In this section, we investigate on the nature of these additional peaks thanks to laboratory tests and literature. We then discuss on the interferences affecting the Cu(SA)_x signal.

VI.4.3.1. On the nature of additional peaks

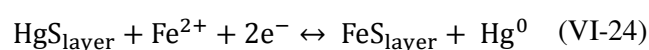
Voltammograms for untreated and pretreated samples are presented in Figure VI-3. The peak at -1.45 V was related to the reduction of dMn as the peak height was increasing in response to Mn(II) additions (Figure SVI-1). As expected, the closer from the vent orifice, the higher was the dMn signal (Figure SVI-2).

The massive signal observed at -0.6 V vs. Ag/AgCl in pretreated samples (Figure VI-3B) could be related to the high ambient reduced sulfur species (RSS) (Ciglencečki & Čosović, 1996; Al-Farawati & van den Berg, 1999) in our samples, in line with the high *in situ* concentration of ΣS measured (up to 300 μM , Table VI-3). The signal is much lower but still visible in untreated samples (Figure VI-3). The peak likely corresponds to the dissolution-reduction of an HgS layer deposited on the mercury drop surface as reported in many studies (Ciglencečki & Čosović, 1997; Wang et al., 1998; Al-Farawati & van den Berg, 1999; Ciglencečki et al., 2012; Milanović et al., 2013; Ciglencečki et al., 2014). Many sulfur species could contribute to the HgS layer deposition especially sulfides (HS^- and S^{2-}), but also dissolved elemental sulfur S_0 ($< 0.2 \mu\text{m}$), polysulfides (S_n^{2-}) (Wang et al., 1998; Rozan et al., 2000b) or metal sulfide nanoparticles (Ciglencečki et al., 2005; Krznarić et al., 2006, 2008, Bura-Nakić et al., 2007, 2011). According to the excess of the *in situ* free sulfide concentrations measured, free sulfides should be the dominant RSS in our samples. In the experimental conditions used (pH ~ 8), HS^- might be the dominant free sulfide species and the formation of the insoluble HgS layer at deposition potential more positive than -0.5 V could

therefore be expressed according to the following reversible two-electron process (Ciglencečki & Čosović, 1996) (VI-23):



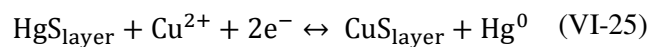
As dissolved Fe concentrations are relatively high in untreated samples (~2–200 μM; Waelles et al., 2017), we cannot exclude that some dissolved Fe would still persist as Fe(II) species, even after the pre-treatment. If so, the diffusion of labile Fe(II) to the Hg electrode may change the HgS layer formed with sulfides to a FeS layer (Bura-Nakić et al., 2011) (VI-24):



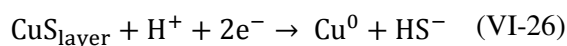
FeS layers could also be generated by the direct deposition of FeS nanoparticles at the electrode surface (Bura-Nakić et al., 2011). Since the FeS layers are deposited at around -0.6 V (Bura-Nakić et al., 2011), they could partly contribute to the massive signal observed in pre-treated samples. In addition to sulfide species, thiols could also contribute to the large peak observed, this compounds providing a peak at the same potential (Al-Farawati & van den Berg, 1997; Laglera & van den Berg, 2003). It is also important to underline that the height of the peak at -0.6 V was decreasing with additions of Cu (Figure VI-3B). This suggests that the specie(s) involved, i.e. sulfides or thiols, is(are) reacting with the added Cu throughout the titration experiment (Al-Farawati & van den Berg, 1999; Laglera & van den Berg, 2003).

The peak at -0.1 V, which does not increase with the accumulation time, observable for both untreated and pretreated samples could be related to three different reduction processes (Figure VI-3). The first one could be iodide which was found to occur at that potential in estuarine samples, though easily removed through the application of a desorption step at more negative potential (Whitby & van den Berg, 2015). Unfortunately, neither the addition of potassium iodide in the buffered samples (pH 8.2, not shown), nor the application of the 1-s jumping potential did produce any increasing or removal of the peak of interest, respectively. Combined with the fact that iodide is not a major compound of hydrothermal fluid compared to chloride, this first hypothesis was thus excluded. Another possible explanation could be the deposition of a copper-sulfide layer on the drop surface as a result of an exchange reaction

between Hg^{2+} from the HgS layer and labile Cu in solution, according to the reversible reaction (VI-25) (Milanović et al., 2013):

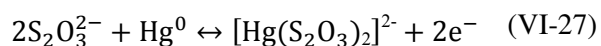


Labile Cu could correspond to free Cu^{2+} , weak Cu-complexes or, potentially, Cu-sulfides nanoparticles (clusters). Such process has been shown to happen for many metal as Zn^{2+} or Fe^{2+} but only the formation of the CuS layer provides a signal at -0.1 V vs Ag/AgCl (e.g. E ~ -0.6 V for the FeS layer) (Ciglencčki et al., 2012; Milanović et al., 2013). Once deposited, the CuS layer will be reduced at around -1.0 V vs Ag/AgCl (Ciglencčki et al., 2005; Krznarić et al., 2006, 2008; Milanović et al., 2013) as described in reaction (VI-26) :



Among voltammograms of untreated samples, this reduction peak was sometimes noticeable (up to 15 nA, Figure VI-3A). In pretreated samples, this signal was not observed, probably because hindered by the massive HgS reduction peak. The peak potential of the CuS formation process (VI-25) is determined by the solubility product K_{sp} of CuS (Milanović et al., 2013). Through the titration experiment, K_{sp} will increase with increasing addition of Cu whereas $\text{p}K_{\text{sp}}$ will decrease. Consequently, the peak potential will be slightly shifted towards more negative potential as shown by Milanović et al. (2013). This feature was not observed when performing titrations, except some slight shifting of the presumed CuS peak toward more positive potential in few cases (Figure VI-3A). In addition with the potential shifting observed, the peak height was not dependent on the accumulation time. However, the peak height was increasing when getting closer to the vent source (Figure SVI-2). This led us to the final assumption that the peak of interest could be related to thiosulfate, which is known to be formed in hydrothermal vents by the slow oxidation of sulfides (Gartman et al., 2011).

Thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) reduction occurs at around -0.1 V vs Ag/AgCl and is well separated from the global sulfides reduction peak (-0.6 V) at pH 8 (Ciglencčki & Čosović, 1997; Wang et al., 1998). The interaction between thiosulfate and mercury results in the formation of a soluble complex via the oxidation of Hg according to the two electron process (VI-27):



The soluble complex cannot be pre-concentrated to the drop surface as it immediately goes back to solution after its formation (as mentioned above, this peak does not increase with the accumulation time). The cathodic scan enables then to strip only the quantity of $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ formed on the drop surface at that precise moment, the current measured corresponding to the reduction of Hg^{2+} to Hg^0 (Ciglencečki & Čosović, 1997). Unfortunately, addition of sodium thiosulfate was not performed on samples to confirm this assumption. Besides, the aforementioned studies were working on laboratory solutions with known concentrations of all species in solution or on samples not truly representative of hydrothermal samples. Accordingly, the identification of each electroactive species in such unusual samples must be more problematic and more tests should be further carried out to decide which process is truly happening. Hence, the peak at -0.1 V vs Ag/AgCl could be both related to the CuS layer formation and to the thiosulfate reduction.

VI.4.3.2. Interferences on the $\text{Cu}(\text{SA})_x$ signal

Interferences on the $\text{Cu}(\text{SA})_x$ signal were observed in most of hydrothermal samples (Figure VI-3). At low addition of Cu, unknown peak/shoulder at ~ 0.27 V was systematically overlapping with the $\text{Cu}(\text{SA})_x$ signal in both untreated and pretreated samples. A similar shoulder is observable in voltammograms presented on the ‘Figure 1.b’ of Sander et al. (2007)’s paper. In both datasets, the corresponding reduction signal was thus fitted and de-convolved from the interferences observed at ~ 0.27 V using the ECDSOFT program. Depending on the sample, 1 or 2 peaks were considered to overlap with the main $\text{Cu}(\text{SA})_x$ reduction peak. Signal de-convolution was performed by starting from the signal corresponding to the highest Cu addition, where interferences no longer overlook the $\text{Cu}(\text{SA})_x$ reduction peak, towards the signal corresponding to the lowest Cu addition, where extraction was more liable to errors. The height of the de-convolved peak was then measured and used to construct the final titration curves which consist in the relationship between the measured current (i_p) and the total concentration of Cu (Figure VI-4).

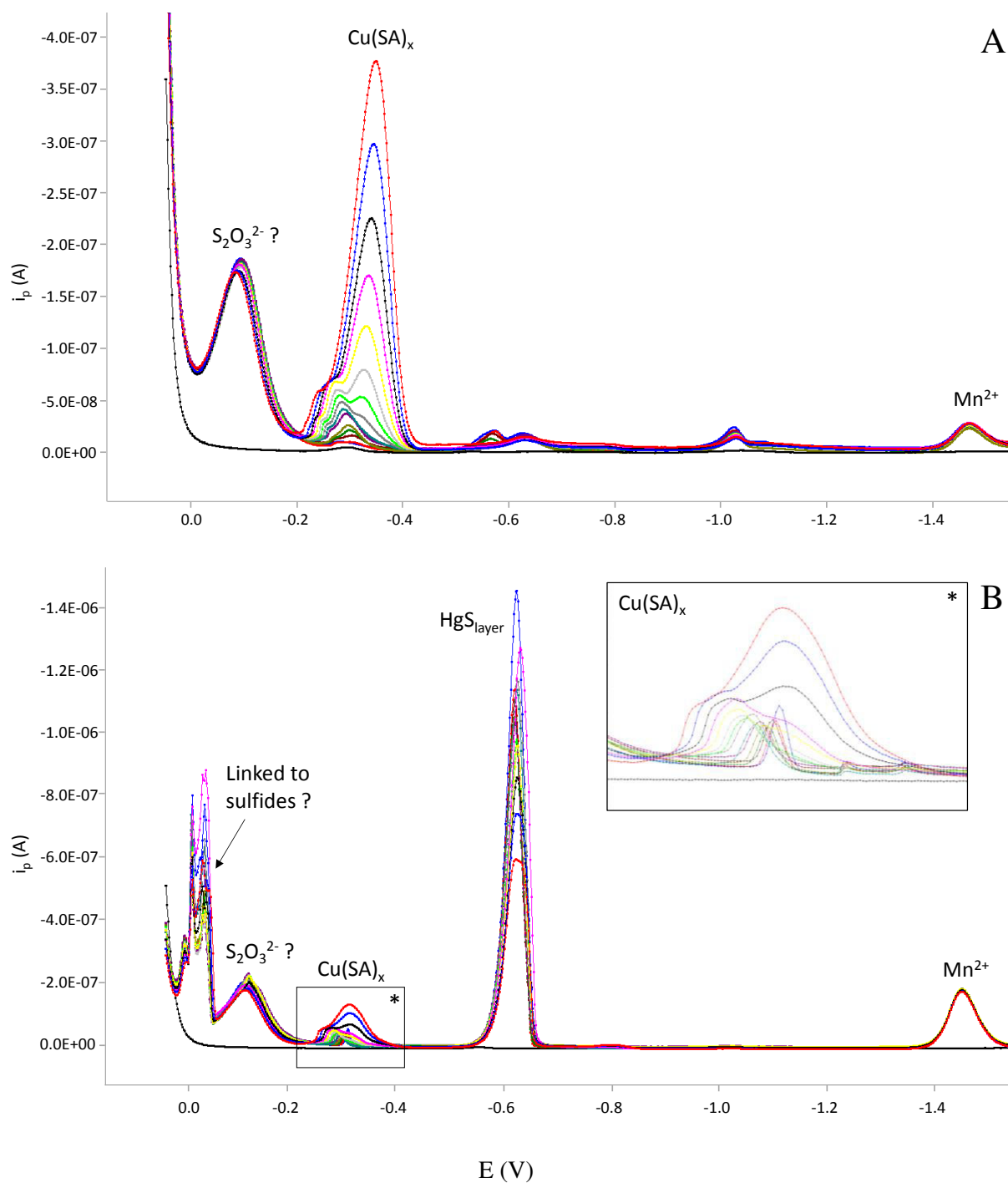


Figure VI-3. A) Typical voltammogram obtained for complexometric titrations in the untreated samples (1st set; e.g. 02598 C1). Untreated samples were 10-fold diluted in UVSW. B) Typical voltammogram obtained for the pretreated samples (e.g. 09632 C3). The right panel shows all $Cu(SA)_x$ signals for the whole titration experiment. The detailed scale of potential in the inset is provided in Figure SVI-3. All titration experiments were performed after overnight equilibration at pH \sim 8.2 and 4 μ M SA. Black signals correspond to the blank (UVSW). The $Cu(SA)_x$ signal was extracted from the interfering signals (i.e. ‘shoulders’ at -0.27 V vs Ag/AgCl) observed at low additions of Cu for both sets of samples.

Note that the $\text{Cu}(\text{SA})_x$ signal at ~ -0.3 V obtained for pretreated samples was not well defined, especially at low additions of Cu where it appears flattened and narrower compared to the one observed in untreated samples (see boxed window (*), Figure VI-3B). The spike observed did not correspond to a reversible process which suggest that it was not related to the reduction of the $\text{Cu}(\text{SA})$ complex. With increasing additions of Cu, the spike was shifting towards more positive potential (-0.27 V) until the appearance of a second peak corresponding to the reversible reduction of the $\text{Cu}(\text{SA})_x$ complexes at -0.3 V. In addition, the maximum reduction current for the $\text{Cu}(\text{SA})_x$ signal, corresponding to the last addition of Cu (same final concentration), was ~ 200 nA in pretreated samples whereas it reached almost 400 nA for untreated samples. These issues are likely related to the HgS layer formed at the mercury drop. By occupying most of the space available on the drop, the HgS layer probably prevents the $\text{Cu}(\text{SA})_x$ complexes from adsorbing on the drop surface. This feature has already been observed by Z. Powell (2014) who mentioned both an over-scale reduction peak at -0.5 V (vs Ag/AgCl) related to RSS and a poorly defined $\text{Cu}(\text{SA})_x$ peak, but before any pre-treatment of his hydrothermal samples. Consequently, the HgS layer formation as well as its reduction are interfering on the $\text{Cu}(\text{SA})_x$ signal, although the two reduction peaks are not overlapping.

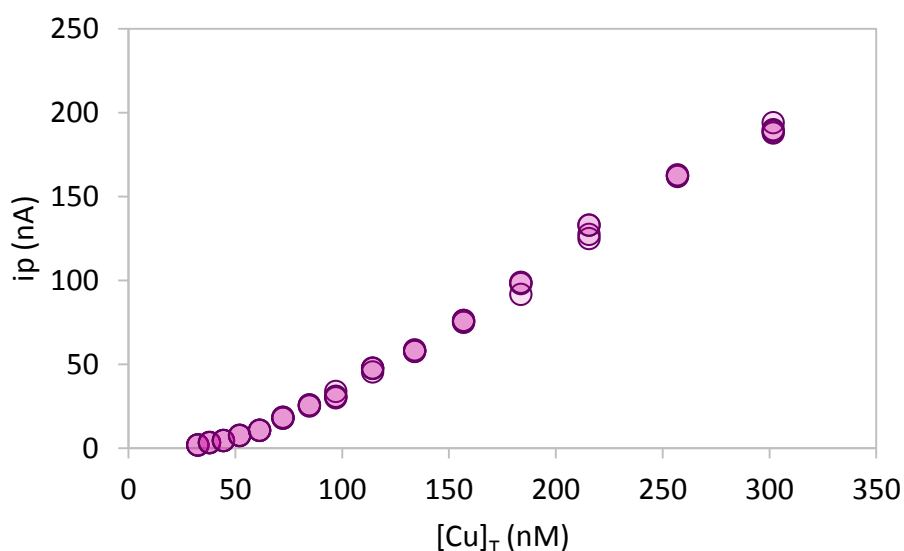


Figure VI-4. Typical titration curve obtained after voltammogram treatment and signal extraction (e.g. 10606 C3, 2015) with 14 Cu-standard additions (5 or 4 replicates), 4 μM of SA, 0.01 M borate buffer (pH ~ 8.2).

In an attempt to remove the HgS interference, a 1-s potential-jump to -0.65 V to desorb the HgS layer from the drop was performed to the air-purged samples at the end of the accumulation step. This desorption step effectively removed > 95% of the HgS interference. However, comparative experiments in model and real samples showed that this procedure is providing good results on model samples whereas its application on real hydrothermal samples still needs to be more explored, because of problems with the linearity. The potential jump enables the reduction/dissolution of the HgS layer according to equation (VI-23). A drastic decrease of the HgS interference (e.g. 20 fold lower for 09632 C3, not shown) as well as a better defined and reversible $\text{Cu}(\text{SA})_x$ signal were obtained thanks to the desorption step (DS). The two (or more) superimposed reduction peaks at -0.01 V (Figure VI-3) completely disappeared too, suggesting a possible link with the RSS species. Overall, the shape of all voltammograms was improved through this step, as their final appearance was the same than those obtained for untreated samples, without addition of Cu. The linearity in response to the increasing additions of Cu needed then to be tested using the adapted procedure. The adapted procedure well succeeded under laboratory conditions (i.e. UVSW spiked with the artificial ligand DTPA (10 nM) and SA (4 μM), pH 8.2) with similar sensitivity than for the classical method. However, it failed when performed on samples because of a great loss of linearity with increasing addition of Cu. Thus, titration experiments on pretreated samples were carried out using the classical procedure (no DS), despite the encountered problems. Note that the HgS interference should also be high in untreated samples since the *in situ* concentrations of ΣS are similar than for pretreated samples. It was not the case because untreated samples were 10-fold diluted and were analyzed a year after collection, meaning that most of the free RSS could have been slowly oxidized with time by O_2 excess in samples (e.g. $\sim 200 \mu\text{M}$, Figure VI-5) or potentially by slight air passing through sampling bags. By contrary, pretreated aliquots were analyzed only 2 months after sampling, meaning that a short time is required between sampling and electrochemical analysis for speciation studies. In conclusion, fairly good titration curves were obtained from the classical analysis used for speciation studies (Campos & van den Berg, 1994) but titration of the Cu-binding ligands was more problematic than expected in 2016 because of the high ambient sulfur species. Despite not fully identified, sulfur species obviously play a major role in the early buoyant plume and likely interfere on Cu speciation measurement in this area.

VI.4.4. Cu-complexing ligand parameters

Concentrations for Cu-binding ligands ([L]) in the untreated samples ranged from 0.032 to 3 μM (avg. 700 nM, $n = 19$; Table VI-1). Aisics and Y3 both exhibited similar concentrations for [L] which varied between 0.23 and 3 μM and from 0.032 to 1 μM , respectively. Interestingly, an increasing trend towards the plume core clearly appears when plotting both [L] and ΣS against the dMn concentrations at Y3 (Figure VI-6). This suggests a common source for all these parameters including the Cu-binding ligands. This feature has already been observed close to deep-sea vents for Fe-binding ligands which were highly correlated with the hydrothermally sourced Fe concentrations ($r^2 = 0.996$) (Kleint et al., 2016). The trend was less clear at Aisics where [L] were globally flattened by two samples displaying the highest concentrations measured (02598 B1 and 02598 D3) (Figure VI-5). Note that the corresponding dCu concentrations in these two samples were also the highest measured (770 and 460 nM, resp.), indicating that these two exceptions for [L] were not an artefact from the titration experiments. However, it should be mentioned that, when these two ‘outliers’ are not considered, a very good match between [L] and the anomaly of ΣS is observed (not shown). Stability constants ($\log K'_{\text{CuL}}$) remained globally similar at both sites: calculations provided $\log K'_{\text{CuL}}$ values ranging from 12.37 to 13.38 (avg. 12.89).

To our knowledge, Sander et al. (2007) and Klevenz et al. (2012) are the only studies for which titration experiments have been conducted on untreated hydrothermal samples (i.e. non-acidified, non-purged) and thus to which our results for L can be directly compared. Our untreated samples displayed [L] in similar range than concentrations previously measured at the Kermadec Arc in Pacific (Sander et al., 2007). The authors have indeed reported concentrations for Cu-binding ligands ranging from 125 nM to 4.5 μM (avg. 1.7 μM , $n = 4$). However, Klevenz et al. (2012) have reported narrower concentration ranges (50 - 200 nM) from diffuse hydrothermal fluids of the MAR, with an average value of 125 nM ($n = 2$). Interestingly, our obtained stability constants (12.37–13.38, avg. 12.89 ± 0.11) are also very close to those observed by Sander et al. (2007), i.e. $\log K'_{\text{CuL}}$ ranging from 12.53 to 13.46 (avg. 12.88 ± 0.61). A similar ligand class has therefore been measured in both cases, suggesting that the Cu-binding ligands found are likely to be of same nature. Although Sander and co-workers have attributed their findings to the occurrence of strong organic ligands (i.e. thiols), it is also worth mentioning that a $\log K'_{\text{CuL}}$ value of 12.9 has been found for Cu-bisulfide complexes using ligand competition with oxine at pH 8 (Al-Farawati & van den Berg, 1999). Regarding their similar stability constants, both strong organic and inorganic

bisulfide ligands could therefore be considered as part of the Cu-binding ligands mixture. It should be mentioned that both Cu(I) or Cu(II) species could be part of the Cu-complexes detected. The existence of Cu(I) is probable in hydrothermal samples because of the complex redox reactions in which Cu is involved (González et al., 2016). The existing Cu(I) species could be further stabilized by complexation with thiols, as previously suggested (Leal & van den Berg, 1998; Walsh & Ahner, 2013). In our case, the oxidation of Cu(I) during sample storage is likely to occur (Pérez-Almeida et al., 2013) and it would be too speculative to claim that the observed Cu speciation is mainly related to Cu(I)-thiol compounds. However, the formation of Cu(I)-thiol complexes should also be considered with specific experiment designed in order to prove such complexation scenario.

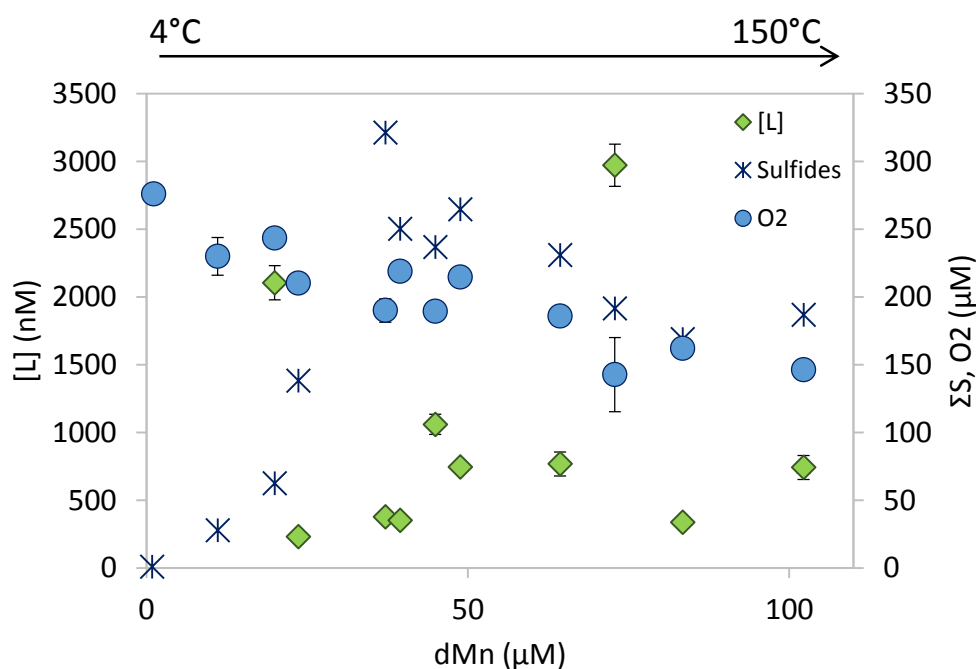


Figure VI-5. Concentrations of Cu-binding ligands and *in-situ* concentrations of free sulfides ($\Sigma S = H_2S + HS^- + S^{2-}$) measured with the CHEMINI analyzer at the main smoker of Aisics in 2015 (dive 02598). Blue dots refer to the *in-situ* concentrations of dissolved oxygen (O_2) measured by the Optode (Aanderaa). The linear relationship between temperature and dMn is $T (^{\circ}C) = 1.43(dMn) + 4$; $r^2 = 0.99$ (Figure SVI-4), where the intercept refers to the deep seawater temperature. Errors bars for [L] are summarized in Table VI-1.

Table VI-1. Calculated complexing parameters for Cu (L and K'_{CuL}) obtained in untreated samples (2015) from Aisics and Y3 hydrothermal vents (Lucky Strike, MAR). Mean temperature (recorded during sampling) as well as pH, total dissolved manganese (dMn) and total dissolved copper (dCu) concentrations measured are also provided.

Site	Sample	T_{PEPITO} °C	pH	dMn μM	dCu nM	L nM	$\log K'_{CuL}$
Aisics	02598 A1	5.27	7.5	1.08	12	-	-
	02598 A3	17.2	6.1	11.1	129	-	-
	02598 B1	31.1	5.6	19.9	771	2104 ± 126	12.86 ± 0.15
	02598 B3	47.0	5.1	23.6	32	230 ± 12	13.03 ± 0.07
	02598 C1	57.0	5.3	37.2	39	377 ± 15	12.68 ± 0.05
	02598 C2	72.6	5.2	48.8	212	746 ± 30	13.38 ± 0.07
	02598 C3	67.6	5.2	44.9	119	1059 ± 74	12.95 ± 0.10
	02598 D1	55.0	5.3	39.4	26	351 ± 23	12.95 ± 0.08
	02598 D2	96.7	5.0	64.3	63	768 ± 88	12.91 ± 0.17
	02598 D3	108	4.9	72.9	456	2972 ± 156	12.97 ± 0.08
	02598 E1	121	4.9	83.4	50	336 ± 25	12.37 ± 0.07
02598 E3	154	4.7	102	312	742 ± 89	12.99 ± 0.20	
Y3	10606 A1	4.97	7.4	0.65	13	32.5 ± 2.6	12.55 ± 0.09
	10606 A2	10.0	6.7	4.26	32	61.5 ± 5.5	12.96 ± 0.14
	10606 A3	20.3	6.2	11.8	76	175 ± 12	12.89 ± 0.08
	10606 B2	35.4	5.8	26.9	365	519 ± 20	13.15 ± 0.09
	10606 B3	50.3	5.6	36.2	234	294 ± 46	12.69 ± 0.32
	10606 C1	60.1	5.5	44.4	102	499 ± 25	12.57 ± 0.05
	10606 C2	68.8	5.5	47.9	409	740 ± 37	12.95 ± 0.10
	10606 C3	80.4	5.4	70.8	325	585 ± 35	12.98 ± 0.10
	10606 D1	88.8	5.3	65.2	335	1024 ± 33	13.13 ± 0.05

Table VI-2. Calculated complexing parameters for Cu (L^* and K'^*_{CuL}) and dissolved Cu concentrations (dCu^*) obtained in pretreated (air purged-filtered) samples from Aisics hydrothermal vent (2016). Mean temperature (recorded during sampling) as well as pH, total dissolved manganese (dMn), total dissolved copper (dCu) and DOC concentrations obtained before any pretreatment of these samples are also provided.

Site	Sample	T_{PEPITO} °C	pH	dMn μM	dCu nM	dCu^* nM	DOC μM	L^* nM	$\log K'^*_{CuL}$
Aisics	09632 A1	5.40	7.5	1.90	-	2.5	55.5	-	-
	09632 A2	12.7	5.8	5.03	7	3.6	55.6	-	-
	09632 A3	19.1	5.4	9.85	121	3.5	49.3	-	-
	09632 B1	32.2	5.1	14.0	277	10	59.1	22.8 ± 1.2	13.04 ± 0.05
	09632 B2	56.4	5.4	42.5	55	14	51.2	26.9 ± 7.5	12.75 ± 0.32
	09632 B3	73.6	5.2	38.4	410	-	-	-	-
	09632 C1	87.5	4.6	68.8	-	6.2	24.8	18.2 ± 1.0	12.61 ± 0.05
	09632 C2	114	4.7	77.5	-	6.3	40.8	41.8 ± 2.9	12.57 ± 0.06
	09632 C3	126	4.6	70.9	42	3.1	89.8	43.9 ± 5.1	12.96 ± 0.10

Table VI-3. Concentrations of ΣS (H_2S , HS^- , S^{2-}) and O_2 obtained with *in situ* instruments at Aisics and Y3 hydrothermal vents. In order to plot all *in situ* parameters as a function of dMn, the corresponding manganese concentrations ($dMn_{\Sigma S}$) were estimated from $T_{CHEMINI}$ thanks to the linear $dMn-T_{PEPITO}$ relationship obtained at Aisics and Y3 (see SI).

Site and date	Sample	$T_{CHEMINI(\Sigma S)}$	$dMn_{\Sigma S}$	ΣS	O_2
		$^{\circ}C$	μM	μM	μM
Aisics (02598-2015)	02598 A1	5.18	0.83	0.98	276
	02598 A3	17.2	11.1	27.7	230
	02598 B1	31.1	19.9	62.6	243
	02598 B3	47.0	23.6	138	210
	02598 C1	57.0	37.2	321	190
	02598 C2	72.6	48.8	265	215
	02598 C3	67.6	44.9	237	189
	02598 D1	55.0	39.4	250	219
	02598 D2	96.7	64.3	231	186
	02598 D3	108	72.9	191	143
	02598 E1	121	83.4	169	162
02598 E3	154	102	187	146	
Aisics (09632-2016)	09632 A1	7.98	2.71	5.25	-
	09632 A2	11.4	5.03	89.0	-
	09632 A3	19.5	10.6	160	-
	09632 B1	30.3	17.9	224	-
	09632 B2	54.1	34.1	263	-
	09632 B3	60.0	38.1	286	-
	09632 C1	108	70.7	320	-
	09632 C2	117	76.6	335	-
	09632 C3	120	78.9	352	-
Y3 (07582-2014)	07582 A1	5.98	1.47	77.7	-
	07582 A2	9.90	4.37	52.2	-
	07582 A3	23.4	14.4	132	-
	07582 B1	45.1	30.4	275	-
	07582 B2	54.7	37.5	286	-
	07582 B3	78.2	55.0	363	-
	07582 C1	97.5	69.3	415	-
	07582 C2	70.8	49.5	266	-
Y3 (10606-2015)	10606 A1	-	-	-	247
	10606 A2	-	-	-	-
	10606 A3	-	-	-	264
	10606 B2	-	-	-	249
	10606 B3	-	-	-	240
	10606 C1	-	-	-	209
	10606 C2	-	-	-	242
	10606 C3	-	-	-	183
	10606 D1	-	-	-	183

VI.4.5. On the nature of dissolved copper ligands in the early buoyant plume

Below, we discuss the potential sources of Cu-binding ligands (organic and/or inorganic) which could explain at best the high concentrations for L measured in our samples, in line with our available data set for DOC and for *in situ* free sulfides. We then consider copper speciation under laboratory conditions and discuss the implications deduced from $[L^*]$ on the persistence of hydrothermal Cu-binding ligands in the oxic water column.

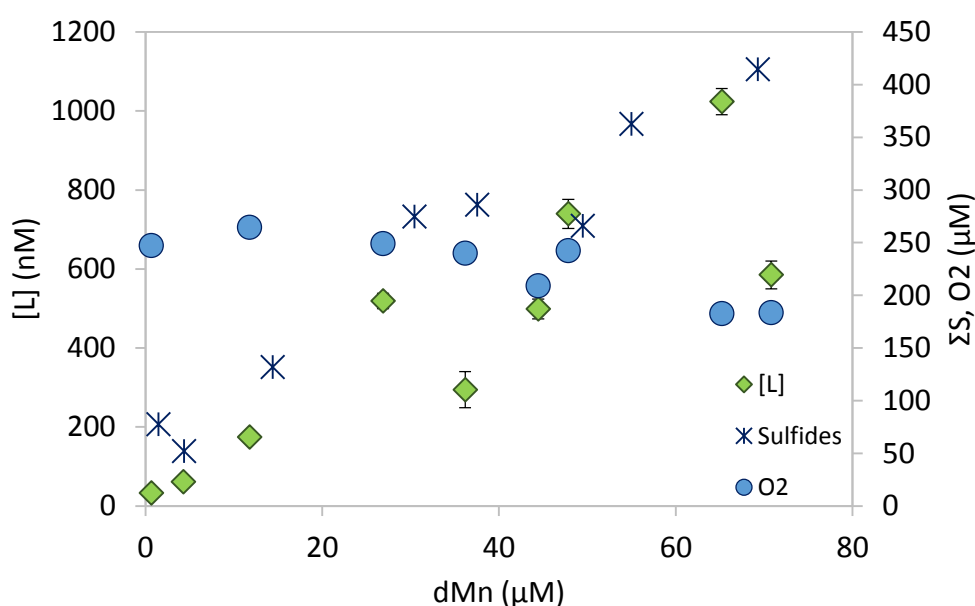


Figure VI-6. Concentrations of Cu-binding ligands ($[L]$, dive 10606) and *in-situ* concentrations of free sulfides ($\Sigma S = H_2S + HS^- + S^{2-}$) measured with the CHEMINI analyzer at the main smoker of Y3 in 2014. The linear relationship between temperature and dMn is $T (^{\circ}C) = 1.35(dMn) + 4$; $r^2 = 0.99$ (Figure SVI-5).

VI.4.5.1. Organic Cu-ligands

DOC in deep ocean waters is mainly composed of refractory marine organic matter originally coming from sea surface (Hansell, 2013) and resistant enough to removal processes such as microbial activity. In deep waters, background concentrations of refractory DOC are averaging $45 \mu M$ (Guo et al., 1995; Hansell & Carlson, 1998) whereas concentrations detected in focused and diffuse vents range on average from 15 to $\sim 100 \mu M$ (Lang et al., 2006; Hawkes et al., 2015) and from 50 to $\sim 100 \mu M$ (Lang et al., 2006; Bennett et al., 2011; Hawkes et al., 2015), respectively. The oldest (or most refractory) forms of the deep DOC

pool are almost all removed (> 90%) through thermal degradation in subsurface circulation (Hawkes et al., 2015, 2016) but, still bulk DOC concentrations remain important because of carbon-rich sediment remobilization as well as local input of abiotically-produced organics compounds (Reeves et al., 2014; Hawkes et al., 2015).

Our samples display DOC concentrations ranging from 25 to 90 μM (av. 53 μM) which is slightly above background DOC in deep seawater (45 μM) but in the range of previous finding in hydrothermal vents. The highest value corresponded to one of the closest sample from the vent source (09632 C3) (Table VI-2) though no particular trend has been noticed along the mixing gradient. In surrounding deep Atlantic waters, concentrations of organic ligands have been reported to be in the range of 2–4 nM (Jacquot & Moffett, 2015). So, basically, organic ligands from deep seawater account for 0.01% of the deep recalcitrant DOC pool. More importantly, those organic ligands can only provide a very limited part of the Cu-binding ligands observed here (up to 3 μM). A deep local source must therefore explain the enhanced concentrations measured for L.

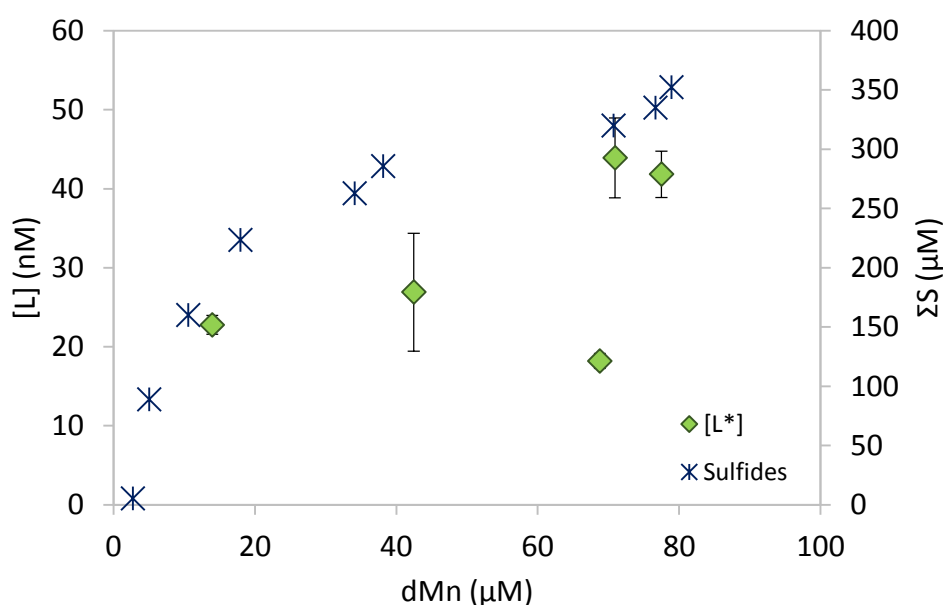


Figure VI-7. Concentrations of Cu-ligands and *in-situ* concentrations of free sulfides ($\Sigma\text{S} = \text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-}$) measured with the CHEMINI analyzer at the main smoker of Aisics in 2016. ΣS can be plotted as a function of dMn thanks to the linear relationship T ($^{\circ}\text{C}$) = $1.47(\text{dMn}) + 4$; $r^2 = 0.94$ (Figure SVI-6).

First, organic compounds including organosulfur Cu-ligands could be directly produced in the hydrothermal fluid, before venting (Konn et al., 2015). Synthesis of thiols through abiotic reduction of the hydrothermally-sourced inorganic carbon (CO₂ or CO) has indeed been suggested for H₂-rich fluids (Schulte & Rogers, 2004). However, this process has been reported to be limited. In addition, the hydrothermal fluids from Lucky Strike show relatively low levels in H₂ when compared to other sites from the MAR such as Rainbow (Charlou et al., 2010). Instead, thermal degradation of microbial communities with the associated dissolved organic matter in subsurface has been suggested to produce methanethiols. The abundance of such specific compounds has been reported to be around 10 nM in high temperature fluids (> 200°C) (Reeves et al., 2014). Indeed, the authors have performed measurements of methanethiols in the end-members fluids of 4 smokers located in the Lucky Strike vent field. The resulting concentrations were around 6–7 nM with a maximum of 23 nM (avg. 10 nM). Since the Aisics and Y3 end-members both display temperatures greater than 300°C (Table SVI-1), the abundance of methanethiols are likely to be in a similar range, i.e. lower than 20 nM.

Second, organosulfur ligands with available binding sites could be supplied by microbial production in diffuse areas. If located in the close vicinity of focused black smokers (e.g. Aisics), then microbially-produced ligands could be laterally entrained in the buoyant plume, as suggested for larvae (Bailly-Bechet et al., 2008). Cultured microbes from two hydrothermal vents of the MAR have indeed been reported to produce organic Cu-binding ligands as a protection against the enhanced Cu concentrations (Klevenz et al., 2012). In response to the addition of 100 nM of Cu, around 200 nM of Cu-binding ligands were produced in one of the cultures, which is not negligible but still not completely explaining the enhanced level for L in the present study.

Finally, laterally entrained microbial communities could produce organics directly in the early buoyant plume, where temperature falls down rapidly under 100°C. However, we anticipate that the early mixing of the studied gradients (on the order of ten seconds) should be much faster than microbial production of organic compounds. Although not known for hydrothermal microbes, the kinetic of production for organic ligands by phytoplankton in response to metal enrichments has been found to be around 1 nM per day for specific zinc-binding compounds (Lohan et al., 2005), which is much longer than the mixing time.

Overall, deep local sources of potential organic Cu-ligands are existing in deep-sea hydrothermal vents but the input appears to be relatively limited and can only explain a small part of the Cu-binding ligands measured in the buoyant plume. As none carbon-rich sediment remobilization has been noticed during sampling – the lava lake is moderately covered by sediment (Humphris et al., 2002) – other sources as well as other type of ligands should be considered such as the input of inorganic Cu-binding ligands by vent sources. It is worth noting however, that the fraction of Cu-ligands resistant to the air purging treatment (L^*) could correspond to organic species. Their concentrations, up to 20 fold lower than those of the ligands L (range 18–44 nM; Table VI-2) appear to be on the same order of magnitude than the aforementioned potential organic sources. Their stability constants ($\log K'_{CuL}$) range from 12.57 to 13.04 (avg. 12.79) and are thus comparable to those found for thiols (Laglera & van den Berg, 2003; Sander et al., 2007). When plotting $[L^*]$ against dMn at Aisics (Figure VI-7), the highest concentrations for L^* were observed closer to the hydrothermal end-member, at dMn concentrations about 75 nM (corresponding to a temperature of $\sim 120^\circ\text{C}$). This feature suggests that the ligands L^* are hydrothermally sourced. Nevertheless, more samples would have been needed in the hotter part of the mixing to confirm this assumption.

VI.4.5.2. Inorganic Cu-ligands

Chloride and sulfides are recognized to be the dominant inorganic Cu-binding ligands in hydrothermal fluids (Mountain & Seward, 2003; Edgcomb et al., 2004). While Cu(I)-chloride complexes dominate in hot ($\sim 300^\circ\text{C}$) and acidic ($\text{pH} < 3$) fluids (Zhang & Millero, 1994), Cu-sulfides complexes become predominant at temperature lower than 150°C with increasing pH (Mountain & Seward, 2003). Upon mixing with seawater, the temperature of hydrothermal fluids rapidly falls down under 150°C leading to weaker Cu-chloride complexes. Cooling promptly establishes a competition between chloride and sulfides for Cu and Cu-sulfides complexes progressively overlook the Cu-chloride complexes (Zhang & Millero, 1994).

Because of their high stability constant comparable to that of strong organic ligands and their massive concentrations measured *in situ* ($> 100 \mu\text{M}$) (Figure VI-5, Figure VI-6 and Figure VI-7), we infer that inorganic sulfides could be the main contributors of the enhanced Cu-binding ligands concentrations observed in the early mixing. This assumption is supported by the fact that the $\log K'_{CuL}$ value we found at deep-sea vents were very similar to those

reported by Al-Farawati and van den Berg (1999) for Cu(HS) complexes (i.e. 12.9). Moreover, the *in situ* concentrations of inorganic sulfides are greater than 100 μM in most of our samples (Table VI-3). At such level of inorganic sulfides, Al-Farawati and van den Berg have shown that the competition between organic ligands and bisulfide for Cu does not exist anymore since the effect of organic compounds on Cu-speciation becomes negligible when bisulfide concentrations are greater than 1 nM. The slow kinetics reported for the abiotic oxidation of sulfides by oxygen in diffuse hydrothermal vents strengthen this hypothesis (Gartman et al., 2011). The authors have indeed calculated sulfides oxidation rate lower than $1 \text{ nM}\cdot\text{min}^{-1}$ which is negligible when compared to the mixing velocity of the early buoyant plume ($22\text{-}119 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$; Mittelstaedt et al., 2012) and to the total sulfides concentrations. Furthermore, using *in situ* voltammetry, they did not find enhanced concentrations of sulfur oxidation intermediate (i.e. thiosulfate or polysulfides), attesting to the slow oxidation process of H_2S and HS^- in the mixing (Gartman et al., 2011).

As pH is around 5 for all samples, the inorganic sulfide species should be mainly found as H_2S and HS^- . With the progressive mixing with seawater, pH will gradually increase until 7–8, and sulfides will be mostly found as bisulfides HS^- . Consequently, the inorganic Cu-sulfide complexes should be mainly found as $\text{Cu}(\text{HS})^+$ or as $\text{Cu}(\text{HS})_2$ (Al-Farawati & van den Berg, 1999) and, in any case, should largely overtake the organic ligands in the early mixing. Elemental sulfur S^0 could also interact with the ambient Cu (Powell, 2014), though it is hard to know to which extent in the present study. However, with the aging of the plume, local mixing of the plume with biologically rich diffuse vents should lead to the input of organic ligands (e.g. thiols) which would mainly come from biotic interactions. Such input would then increase the impact of organic ligands on the speciation of Cu. We hypothesize that organosulfur compounds and stabilized sulfides (i.e. bound to Cu or another metal) might coexist in the neutrally buoyant plume, until the complete oxidation of the inorganic copper-sulfides complexes.

VI.4.6. Chemical changes of *in situ* speciation in laboratory conditions

As soon as samples are collected, free sulfides start going through progressive oxidation because of the excess of O_2 in samples as well as some potential slight air-passing through the

bags/bottles. Despite this slow removal, our results show that free sulfides still control Cu speciation at least 2 months after sampling. Facing such dominance, all previous studies aiming at defining organic copper complexation in hydrothermal vents have performed an acidification pre-treatment ($\text{pH} < 2$) followed by N_2 -purging to remove any ambient RSS (Rozan et al., 1999) in order to measure only labile Cu released from the remaining organic ligands (Sander et al., 2007; Powell, 2014; Kleint et al., 2015). As mentioned previously, we tested this protocol, but did not observe any difference in the voltammogram shapes and final results.

In an attempt to distinguish the organic part from the ligand pool and to fasten the process of sulfur species oxidation which already started inside of the PFA bottle (PFA is partly oxygen permeable) we simply air-purged and re-filtered at $0.2 \mu\text{m}$ samples (2nd set) for titrations of Cu-binding ligands. Lower Cu-binding ligands concentrations were systematically found in these pretreated samples, attesting that sulfides species removed are part of the Cu-ligands measured. On the contrary, air purging would not have impacted organic ligands that much. Assuming that L^* mostly stand for organic ligands, i.e. strong organosulfur ligands as thiols (Sander et al., 2007), the organic pool still constitute a limited part of the global ligand pool found in untreated samples. Furthermore, L^* could also be used as the utmost example to show how much Cu-complexes are resistant to strong and fast oxidation. Note that the extent to which RSS were removed is unknown for both sets, but the shape of voltammograms clearly show that these compounds still have an influence on Cu-speciation, in accordance with the known stability of Cu-sulfides complexes in oxic conditions (Rozan et al., 1999; Superville et al., 2013). In deep waters, the mixture of Cu-binding ligands including organosulfur compounds and stabilized sulfides which results from the progressive mixing with seawater, is therefore able to cope with the rapid mixing between hydrothermal fluid and seawater which could enable dissolved Cu to be transported far from the venting source.

VI.5. Conclusion

We assessed the apparent speciation of Cu in the early mixing with seawater of two different black smokers at the Lucky Strike hydrothermal vent field (Mid-Atlantic Ridge). The Cu binding ligand concentrations were increasing with the dMn concentrations suggesting a

hydrothermal origin of the Cu-ligands detected. For the first time, the apparent L concentrations were discussed in line with the *in situ* concentrations of free inorganic sulfides.

In the early mixing, it appeared that L concentrations were following the trend of ΣS when plotting both parameters against dMn. The corresponding stability constants of Cu-ligands ($\log K'_{CuL}$; avg. 12.9) were similar to those already reported for strong organic ligands (e.g. thiols, $\log K'_{CuL} \sim 13$) in deep sea hydrothermal vents (Sander et al., 2007) but also to that of inorganic sulfide complexes ($\log K'_{CuHS}$) (Al-Farawati & van den Berg, 1999). Taking into account the experimental conditions used in the present work, the apparent copper binding capacity measured in all samples was likely a combination of strong organosulfur complexes and stable inorganic Cu-sulfide complexes, able to resist to the progressive oxidation of samples.

However, the inorganic sulfides, present at massive concentrations *in situ*, are probably the major ligand involved in the stabilization of hydrothermally sourced copper in this area, as suggested in earlier work (Luther et al., 2001; Edgcomb et al., 2004). Based on the work of Al-Farawati and van den Berg (1999) and on sulfides concentrations greater than 100 μM in most of our samples, we inferred that Cu bindings ligands could be predominantly inorganic sulfur species in the early mixing. This does not invalidate the previous finding on organic copper complexation in hydrothermal vents. The assumption made here is rather that the impact of the organosulfur ligands on Cu-stabilization should be much lower than the one of inorganic sulfides in the buoyant plume because of their low concentration in comparison to sulfides. However, with the aging of the plume, the progressive oxidation of free sulfides and some local mixing with biologically rich diffuse vents, the part of organic ligand should increase, as well as its role on Cu-stabilization. Organosulfur compounds and stabilized sulfides might therefore coexist in the buoyant and neutrally buoyant plume, until the complete oxidation of inorganic sulfides complexes. Finally, our results indicate that this mixture partly resists to strong oxidizing conditions (air-purging) suggesting that copper could be transported far from the vent sources.

Due to their importance in the early mixing, sulfur speciation could be very interesting to study by voltammetry. Several voltammetric techniques have been developed for that purpose and enable to distinguish between different sulfur species (HS^- , S^0 , sulfur nanoparticles) thanks to different pre-treatment of each sample analyzed (Rozan et al., 1999, 2000b,

Ciglenečki et al., 2012, 2014). Those analytical techniques have never been performed on hydrothermal samples and require a big volume of sample because of all treatment needed depending on which is the sulfur species targeted. Samples would have therefore to be processed under nitrogen atmosphere to protect the RSS from oxidization. The resulting data then could be linked to all previous findings on metal speciation in hydrothermal vents. Finally, the *in situ* measurement of the different sulfur species found in the mixing could be the best alternative in such complex environment and could be very useful to compare with laboratory studies (Luther et al., 2001; Gartman et al., 2011).

Acknowledgements

We wish to thank the captains and crew of the two R/V Pourquoi Pas? and Atalante. We are grateful to the Victor 600 ROV pilots for their assistance at sea, Mathilde Cannat and Jérôme Blandin coordinators of the projects and cruises, Nicolas Gayet for his help in collecting the samples, Céline Liorzou and Marie-Laure Rouget (PSO) for the ICP-AES and ICP-MS measurements. We would like to thank Irena Ciglenečki-Jušić and Zdeslav Zovko for DOC measurements. This work was funded by grants from Ifremer and Université de Bretagne Occidentale (DEI). We acknowledge financial support from the French ANR Luckyscales project (ANR-14-CE02-0008-02) and the EU project EMSO (<http://www.emso-eu.org/>) (PhD grant to L. Cotte). This work was also supported by the MEBTRACE project granted by the Croatian Science Foundation (IP-2014-09-7530; PI: DO).

Supplementary information

Table SVI-1. End-member concentrations in the fluids sampled at Lucky Strike (extrapolated to Mg-zero) from T. Leleu PhD thesis 2017 and V. Chavagnac (GET, CNRS) and in deep seawater.

Location	T	dMn	Cl-
2015	°C	μM	mM
Aisics	307	257	428
Y3	326	280	578
Seawater	4	0.002	546

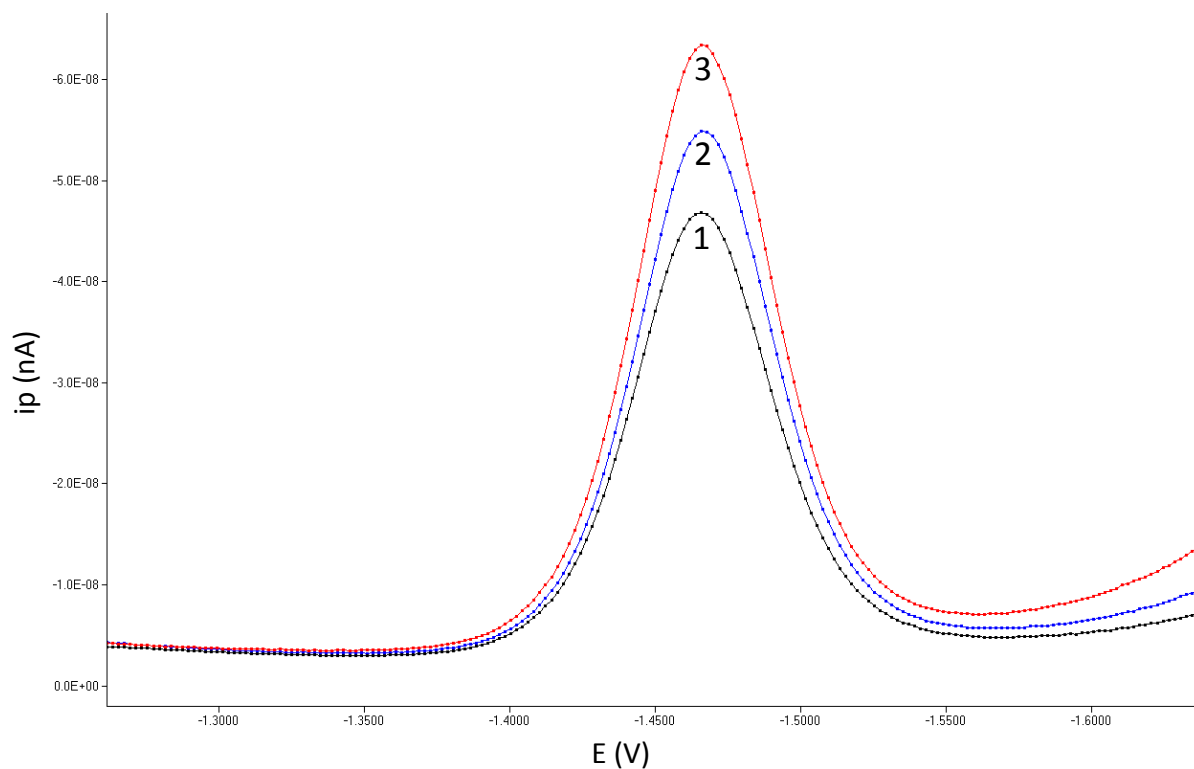


Figure SVI-1. Reduction peak of Mn(II) for sample 02598 C1: (1) before addition of Mn^{2+} and after addition of (2) 5 and (3) 15 μM Mn^{2+} .

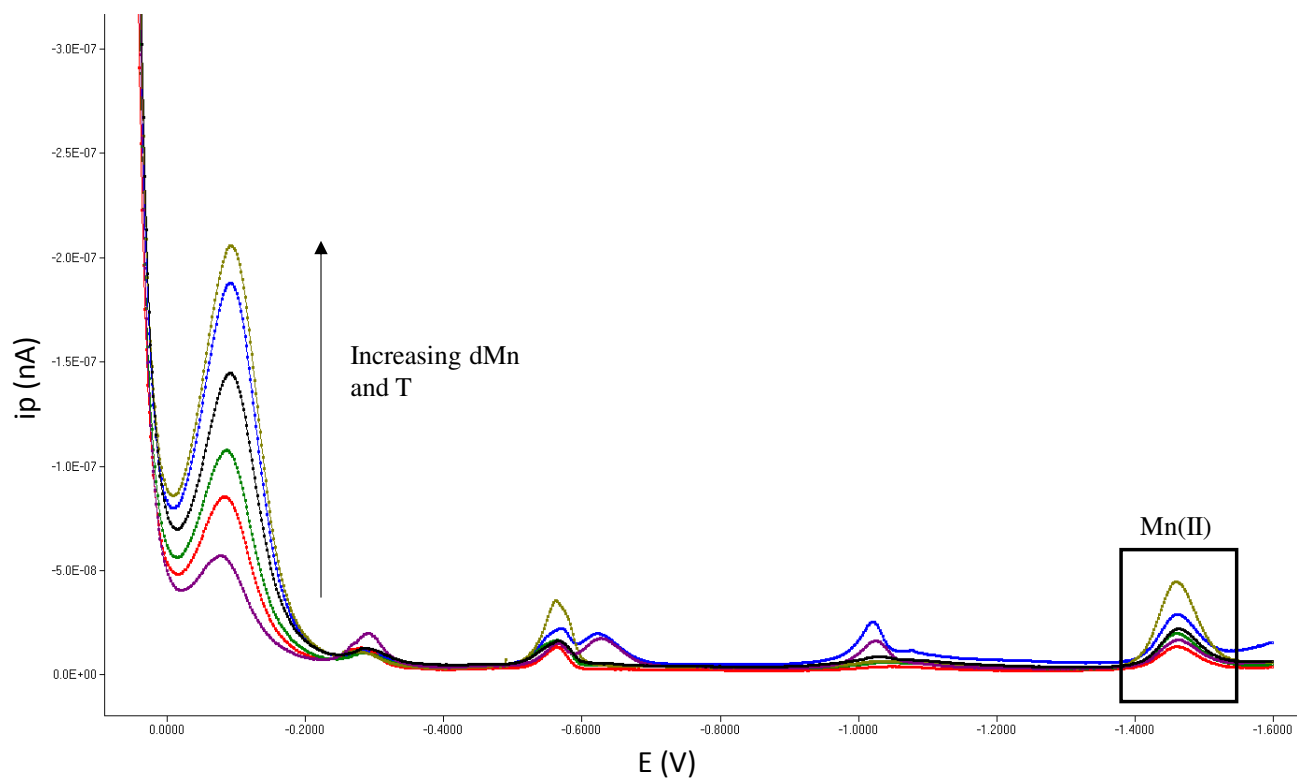


Figure SVI-2. Shape of the voltammograms (without additions of Cu) when getting closer to the vent orifice for dive 02598 (by ascending order the signal corresponds to E3, C3, D2, B3, C1 and E1; deposition time 60 s).

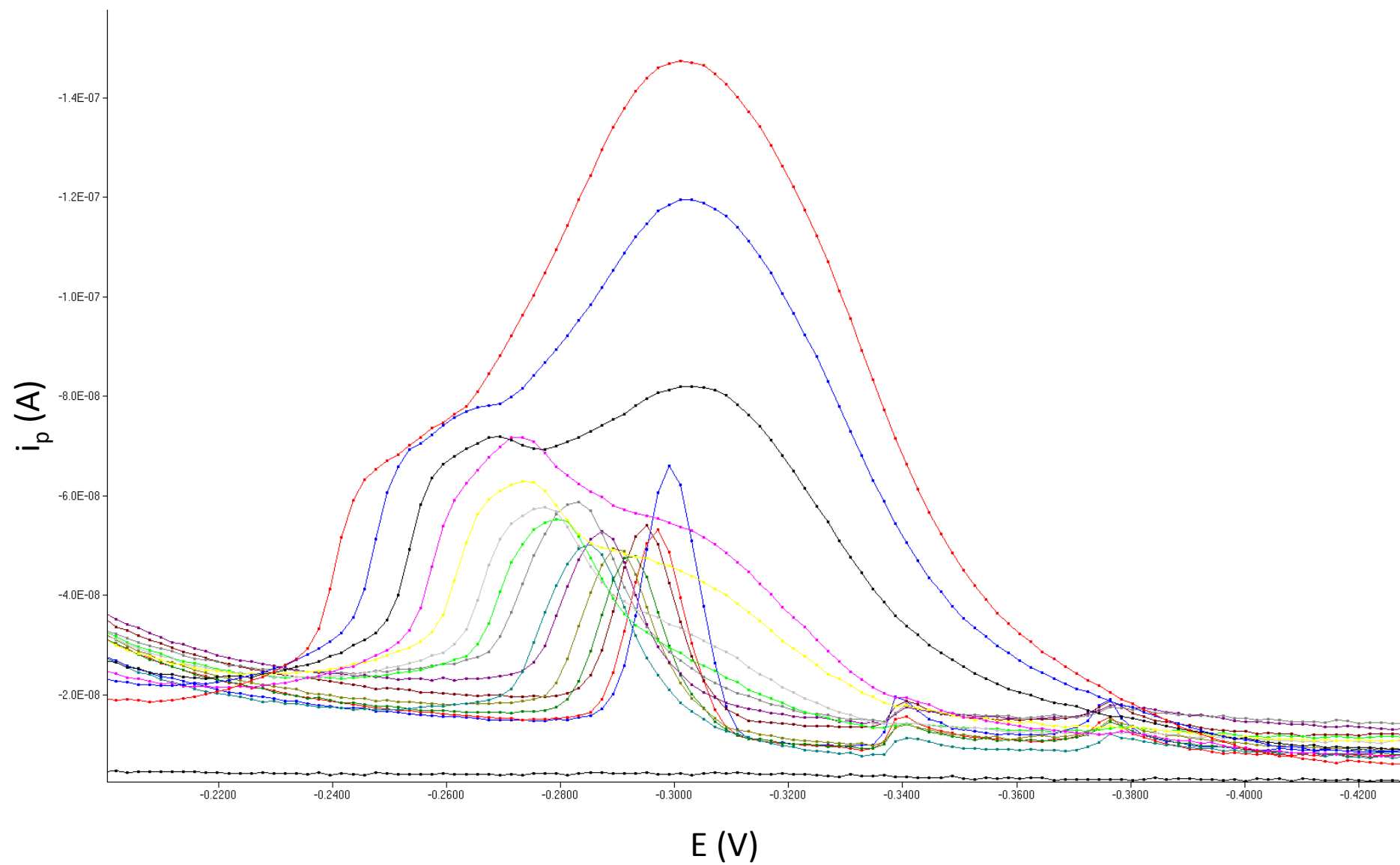


Figure SVI-3. $\text{Cu}(\text{SA})_x$ signals obtained for the pre-treated samples. The plot corresponds to the inset of Figure 3B but with the potential scale provided.

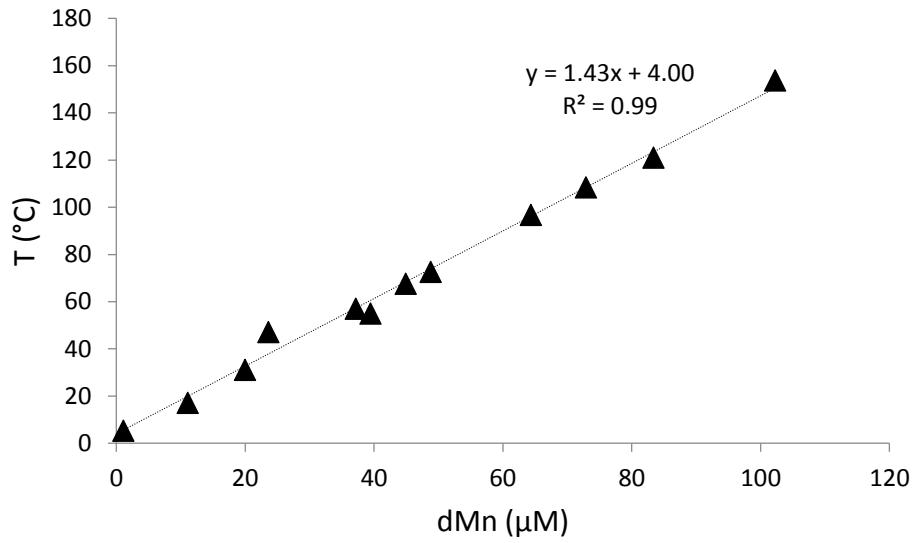


Figure SVI-4. dMn-T relationship obtained at Aisics (dive 02598, 2015) with the PEPITO sampler. The linear regression is used so that the ΣS concentrations can be plotted as a function of their corresponding dMn (if T_{PEPITO} and T_{CHEMINI} are different).

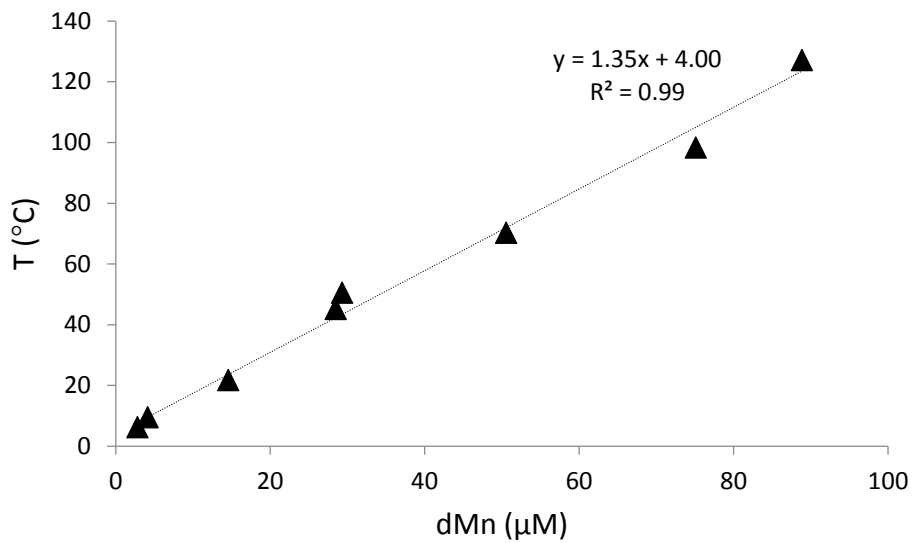


Figure SVI-5. dMn-T relationship obtained at Y3 (dive 07582, 2014) with the PEPITO sampler.

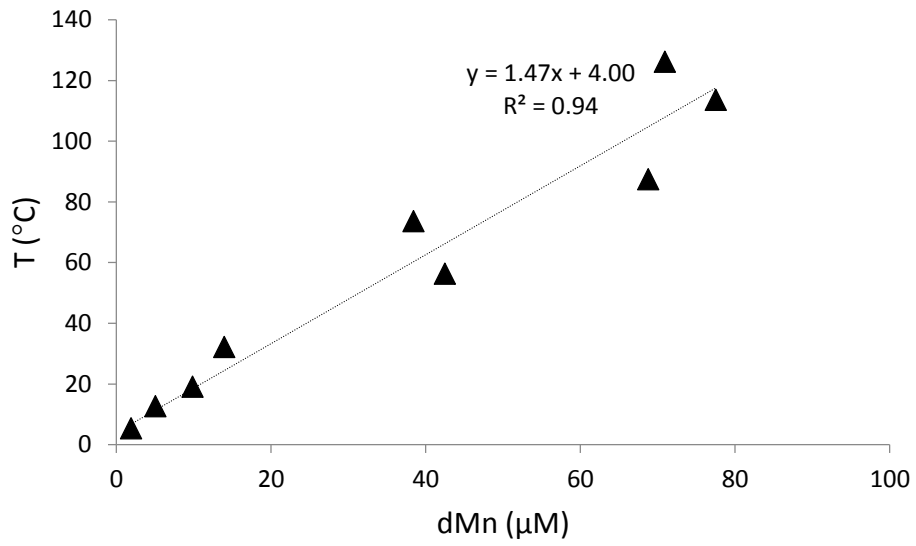


Figure SVI-6. dMn-T relationship obtained at Aisics (dive 09632, 2016) with the PEPITO sampler.

Conclusion générale

Depuis quarante ans, de nombreuses avancées technologiques et scientifiques ont permis de mieux comprendre le fonctionnement des écosystèmes hydrothermaux profonds. En particulier, les connaissances acquises montrent que i) les propriétés physico-chimiques du fluide hydrothermal sont intimement liées aux interactions eau-roches dans la lithosphère océanique, ii) l'expulsion du fluide hydrothermal dans l'eau de mer entraîne des modifications importantes de ses propriétés physico-chimiques initiales et iii) la structuration des communautés animales dépend des caractéristiques physico-chimiques du mélange. La connaissance des processus chimiques survenant dans la zone de mélange reste pourtant limitée, particulièrement dans le panache précoce–intermédiaire où les changements physico-chimiques sont les plus extrêmes en raison de forts gradients de température, de pH et d'oxygène et où les communautés animales sont généralement abondantes.

L'objectif de ce travail de thèse était donc de déterminer la répartition de métaux clés (Fe, Cu, Zn, Mn, Ba et Ca) entre les phases dissoute et particulaire ainsi que la spéciation chimique apparente du Cu dans le mélange fluide hydrothermal-eau de mer précoce à intermédiaire de 8 fumeurs du champ hydrothermal Lucky Strike.

Avant de procéder à toute analyse, il est apparu nécessaire de s'assurer que la méthode d'échantillonnage permettait de répondre aux questions posées. Si le prélèvement à de telles profondeurs est déjà contraignant étant donné la turbulence du mélange, ce dernier n'a, en plus, pas encore atteint l'état d'équilibre chimique lors du pompage de l'échantillon. De nombreuses espèces chimiques toujours réactives continuent par exemple à s'oxyder après le prélèvement, les cinétiques de réactions étant généralement plus lentes que la vitesse d'écoulement du mélange. La remontée de l'échantillon prenant plusieurs heures, la précipitation d'éléments originellement en solution, ou, à l'inverse, la redissolution de particules formées dans le fluide hydrothermal, sont donc potentiellement importantes, et ce jusqu'à la filtration de l'échantillon à bord. Une façon de limiter ces changements a donc été de filtrer les échantillons *in situ*.

Pour valider ce protocole, les biais induits par la filtration *ex situ* (à bord) sur le partitionnement originel des métaux entre les phases dissoute ($< 0,45 \mu\text{m}$) et particulaire ($> 0,45 \mu\text{m}$) ont été quantifiés, la filtration *in situ* servant de méthode référence. La méthode de filtration *ex situ* a entraîné une sous-estimation des concentrations dissoutes de nombreux éléments. Sur les 12 éléments mesurés (Mg, Li, Mn, U, V, As, Ba, Fe, Zn, Cd, Pb et Cu), la filtration à bord reste envisageable pour la quantification de Mn, Mg, Li, et U en phase

dissoute avec moins de 3% de précipitation observée. Pour le reste, la filtration *in situ* est apparue comme indispensable, la filtration à bord surestimant jusqu'à 90% de la fraction particulaire dans certains cas, en particulier pour le Fe et le Zn. En minimisant les modifications chimiques post-prélèvement de l'échantillon, ce perfectionnement méthodologique a donc permis l'obtention de résultats plus représentatifs des conditions *in situ*.

Le partitionnement effectif (après filtration *in situ*) entre les phases dissoute et particulaire dans le mélange précoce a ensuite été étudié pour 5 métaux (Fe, Cu, Zn, Ca et Ba) et à différentes reprises sur 8 fumeurs de Lucky Strike. Dans le cas du Fe, notre approche a également été couplée à des mesures dans le fluide pur. En comparaison aux concentrations de Fe mesurées dans les end-members, plus de 90% du fer reste en phase dissoute dans la zone de mélange étudiée (4–150°C; $1 < dMn < \sim 100 \mu M$). Les 10% restant correspondent à du Fe principalement associé à des particules soufrées réduites de type chalcopyrite et sphalérite, la précipitation de pyrite apparaissant limitée au vu de sa cinétique lente de formation par rapport à la vitesse de mélange. Bien que le Fe reste l'élément le plus abondant dans la zone étudiée, le Ba et le Ca sont également majoritairement présents dans la phase dissoute. En revanche, le Zn et le Cu sont principalement mesurés dans la phase particulaire. Le partitionnement observé pour ces métaux est similaire sur tous les sites étudiés de Lucky Strike, bien que des niveaux de concentrations différents soient obtenus. En effet, la composition chimique des fluides prélevés varie spatialement, en particulier pour le Fe et le Cu total dont les concentrations diminuent significativement sur l'axe est-ouest du champ hydrothermal. Le cas du Ba et Ca apparaît plus subtil car les différences ne sont pas aussi marquées. Elles sont néanmoins significatives entre Capelinhos et les sites du MLSHF, Capelinhos présentant les niveaux de concentrations les plus faibles pour ces deux éléments. Ce gradient spatial de concentration dans le mélange coïncide avec les différences intersites mesurées dans les end-members pour le Fe et les chlorures (Leleu et al., submitted), attestant d'une signature chimique similaire entre les end-members et la partie la plus chaude du mélange. En fonction des concentrations totales mesurées pour Fe, Cu, Zn et Ba dans le mélange, 4 familles de sites ont pu être établies: 1) Capelinhos, 2) Aisics et Y3, 3) Cyprès et White Castle et 4) Sapin. Ces 4 familles sont généralement en accord avec celles reportées pour les end-members (Leleu, 2017), bien que ce classement soit fonction de la concentration en chlorures mesurée. Seul Y3 se démarque, car il présente une composition chimique en

métaux très proche de celle d'Aisics mais une concentration en chlorures beaucoup plus élevée que son homologue.

Par ailleurs, l'examen des ratios molaires dans les particules et la quantification des différents minéraux en présence montrent une ségrégation entre le pôle chaud (50–150°C) et le pôle froid (4–50°C) du mélange. Dans le pôle chaud, les particules soufrées réduites sont dominantes, en particulier la chalcopyrite et la sphalérite/wurtzite (concentration micromolaires). Certains sites tels que Capelinhos et Y3 présentent néanmoins des quantités de pyrite plus importantes. Au cours de la dilution du fluide hydrothermal dans l'eau de mer, la concentration des particules soufrées réduites diminue. En revanche, de l'anhydrite ainsi que d'autres phases sulfatées potentielles (ex: Caminite) précipitent dans le pôle froid. Nos résultats suggèrent également, en accord avec ceux de Feely et al. (1990a), que les sulfures sédimentent plus rapidement que les phases sulfatées. De plus, l'augmentation importante du pH (~ 5 à 7) dans cette zone conduit à l'initiation de la précipitation d'oxydes de Fe, processus débutant clairement à une température inférieure à 50°C.

L'ensemble des résultats obtenus sur le partitionnement des métaux montre que, outre la dilution du fluide dans l'eau de mer, peu de perturbations interviennent dans la partie la plus chaude de la zone de mélange étudiée (50-150°C), la signature chimique des fluides collectés (Fe, Mn et potentiellement Cu et Zn) étant similaire à celle rapportée pour les end-members. La variabilité des propriétés chimiques observée entre les sites reflète la diversité des compositions chimiques des end-members qui résulte principalement de processus de subsurface (température, pression, séparation de phase, porosité de la croûte, organisation du réseau de fissures, refroidissement conductif du fluide ascendant, etc.). En revanche, la partie la plus froide du mélange (4-50°C) est le siège de modifications chimiques importantes. En conséquence, les processus d'oxydation (ex: Fe(II) en Fe(III)) et de précipitation (oxydes de Fe, anhydrite, etc.) contrôlent le partitionnement et, par suite, la spéciation des métaux dans cette zone.

Pour la première fois, une caractérisation du partitionnement des métaux entre les phases dissoute et particulaire a donc été réalisée sur 8 sites d'un même champ hydrothermal, mettant en évidence des différences intersites importantes. L'intérêt d'utiliser la filtration *in situ* est également clairement apparu ici puisque cette méthode a permis de :

i) limiter la re-dissolution post-prélèvement de l'anhydrite ou de la barite au cours du refroidissement de l'échantillon et d'observer sa précipitation progressive au cours du mélange

ii) réduire la précipitation post-prélèvement d'oxydes de Fe, notamment dans les échantillons les plus proches de l'événement, tout en observant leur précipitation effective dans la partie plus diluée du mélange

iii) déterminer l'emplacement préférentiel des processus de précipitation (4–50°C; $dMn < 50 \mu M$), vraisemblablement en lien avec des vitesses d'écoulement de mélange plus faibles dans cette partie du gradient.

Pour avancer encore dans la description du comportement des métaux dans le mélange, la dernière thématique de cette thèse a finalement concerné la spéciation chimique apparente du Cu dissous. La concentration et la force de complexation de ligands spécifiques du cuivre dissous ont été déterminées par voltammétrie dans le mélange précoce de 2 des 8 fumeurs étudiés (Aisics et Y3). Les ligands détectés sont clairement d'origine hydrothermale et calquent les tendances observées pour les sulfures inorganiques hydrothermaux mesurés *in situ*. Leur force de complexation ($\log K'_{CuL}$; moy. 12.9) est similaire à celle publiée auparavant pour des ligands organiques forts du cuivre d'origine hydrothermale ($\log K'_{CuL} \sim 13$), mais également proche de celle obtenue pour les complexes inorganiques cuivre–hydrogénosulfure ($\log K'_{CuHS} \sim 13$). Au laboratoire, la capacité complexante mesurée correspond vraisemblablement à un mélange de ligands organiques forts (thiols) et de ligands inorganiques soufrés (ex : $Cu(HS)_2$) capables de résister à l'oxydation progressive des échantillons, relativement riches en oxygène dissous. En revanche, dans les conditions *in situ*, les sulfures inorganiques semblent majoritairement contrôler la stabilisation du Cu en phase dissoute. Leur concentration est en effet largement supérieure à 100 μM dans tous les échantillons prélevés alors que les sources de matière organique complexante du cuivre apparaissent limitées dans la zone étudiée.

Perspectives

Cette étude a contribué à la description plus fine des processus chimiques impliquant le Fe, Cu, Zn, Ba et Ca dans le mélange proximal. Elle a également permis de localiser plus précisément où ces processus se produisaient dans le gradient de mélange. L'utilisation de techniques complémentaires aux analyses ICP s'avère maintenant indispensable pour observer les différentes phases minérales en jeu et déterminer leur structure cristalline précise. Ces techniques incluent par exemple la diffractométrie de rayons X (XRD) couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB), méthodes non destructrices permettant la détermination et l'observation des phases minérales cristallines retenues sur les filtres. Ce type d'analyses a par ailleurs été effectué au Laboratoire des Cycles Géochimiques (LCG/GM) à l'Ifremer de Brest sur des filtres collectés à White Castle et Capelinhos (Cathalot et al., en préparation), les résultats obtenus confirmant les hypothèses émises à l'aide des concentrations élémentaires particulières. La spectroscopie Raman serait également un outil de choix pour la caractérisation précise de la structure cristalline des phases observées, autorisant par exemple la distinction entre un cristal de sphalérite ($Zn_{(1-x)}S$) et de wurtzite ($ZnS_{(1-x)}$) (E. Pelleter, communication personnelle).

Les sulfures semblant jouer un rôle clé dans la spéciation du cuivre, une étude couplée de la spéciation du Cu et des sulfures pourrait également être envisagée, dans le but de distinguer les différentes espèces soufrées en jeu (ex: HS^- , S^0 , nanoparticules soufrées). Pour ce faire, les échantillons prélevés pourraient par exemple être conditionnés (à bord) puis analysés sous atmosphère protégée (N_2) via l'utilisation de «glove boxes». Une filtration plus fine des échantillons à l'aide d'un système d'ultrafiltration serait également envisageable afin de mieux comprendre la distribution du Cu au sein des différentes classes de tailles étudiées. Cette technique serait par ailleurs un atout pour évaluer les échanges de Cu entre les différentes fractions lors du mélange (Waeles et al., 2008). Une autre alternative, complémentaire aux analyses en laboratoire, serait de réaliser l'analyse *in situ* via l'utilisation de microélectrodes d'or, prototype actuellement en développement à l'Ifremer de Brest (Laboratoires LCG/GM et DCM/RDT) et au LEMAR. De telles analyses *in situ* ont déjà été effectuées par le passé pour le Fe et les sulfures (Luther et al., 2001; Gartman et al., 2011), limitant grandement les perturbations engendrées par un échantillonnage classique. L'étude du fractionnement isotopique du Cu en complément à des titrations de ligands serait aussi une piste intéressante à suivre pour mieux comprendre les sources des complexes analysés.

Finalement, les interactions métaux-faune restent toujours complexes à établir. À eux seuls, nos résultats ne permettent pas de contraindre les facteurs abiotiques contrôlant la répartition des communautés animales. En revanche, le couplage des données chimiques mesurées dans

les end-members (Leleu 2017) et dans le mélange proximal (cette étude) à celles mesurées au niveau de la faune (données Chemini) va permettre, à l'aide d'outils statistiques, de voir, à l'échelle du champ Lucky Strike, si la distribution des espèces dépend de la composition chimique du fluide. Ce couplage chimie/écologie inédit permettra une meilleure caractérisation des habitats sur ce champ. Les prochains prélèvements de fluide dans la partie diluée du gradient (4-50°C) pourraient également être associés à des échantillonnages de faune, permettant une approche pluridisciplinaire entre spéciation des métaux, bioaccumulation et répartition des communautés.

Annexe : variabilité interannuelle

Les données obtenues pour les échantillons de 2016 en plus de celles acquises en 2014 et 2015 permettent d'étudier l'évolution de la composition chimique du mélange en 3 ans, non seulement pour le Fe, mais également pour le baryum, le calcium, le cuivre et le zinc. Les résultats sont présentés dans cette section.

Eléments majoritairement dissous: Fe, Ba et Ca

Majoritairement présent dans la phase dissoute ($< 0.45 \mu\text{m}$), le Fe arbore un comportement conservatif dans le panache hydrothermal précoce, en comparaison des concentrations mesurées dans le fluide pur (Chapitre IV). Les 5 fumeurs noirs focalisés, i.e. Aisics, Y3, Capelinhos, Cypress et White Castle, présentent également des ratios Fe:Mn très similaires pour les deux années de prélèvements 2014 et 2015, suggérant une stabilité sur le long terme, i.e. annuelle, de la composition chimique du fluide. Les résultats obtenus en 2016 pour le Fe confirment cette homogénéité interannuelle des concentrations (Figure A-1), attestant d'une grande reproductibilité entre les 3 années et donc, indirectement, d'un prélèvement de qualité. Une surveillance à plus long terme, c'est à dire un suivi annuel continu à l'aide de mesures *in situ* au sein des cheminées hydrothermales, permettrait toutefois la détection de fluctuations potentielles des concentrations en Fe en fonction des cycles de marées, comme déjà observé pour la température de sortie de panaches noirs focalisés (Barreyre et al., 2014a).

Curieusement, le fluide hydrothermal émanant du fumeur auxiliaire échantillonné sur le site de Capelinhos ne présente pas d'appauvrissement en Fe comparé au fumeur noir principal (Figure A-1), comme observé pour Aisics (Figure IV-4). La diminution du ratio Fe:Mn au niveau du fumeur auxiliaire d'Aisics est attribuée à des processus chimiques de subsurface (voir IV.3.2), notamment à la précipitation de particules soufrées piégeant une partie du Fe dissous avant émission. Un refroidissement conductif du fluide au contact de roches refroidies via la percolation d'eau de mer à la périphérie du lac de lave pourrait expliquer l'occurrence de tels processus de subsurface (Leleu, 2017). À Capelinhos, le degré de refroidissement du fluide est moins important et la précipitation de sulfures sous la surface moindre, d'où les différences mineures observées entre fumeurs noir et auxiliaire.

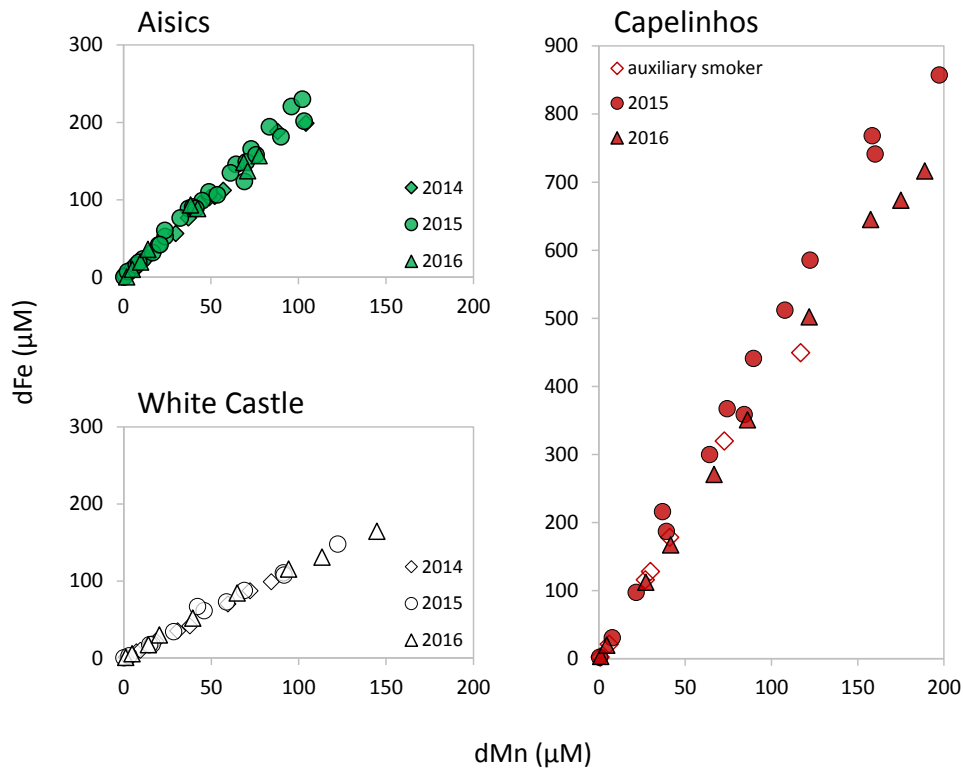


Figure A-1. Concentrations en Fe dissous (dFe) après filtration *in situ* sur Aisics, Capelinhos et White Castle. Les graphes compilent les 3 prélèvements réalisés en 2014, 2015 et 2016. Le fumeur auxiliaire échantillonné à Capelinhos est également présenté pour comparaison avec le fumeur noir principal.

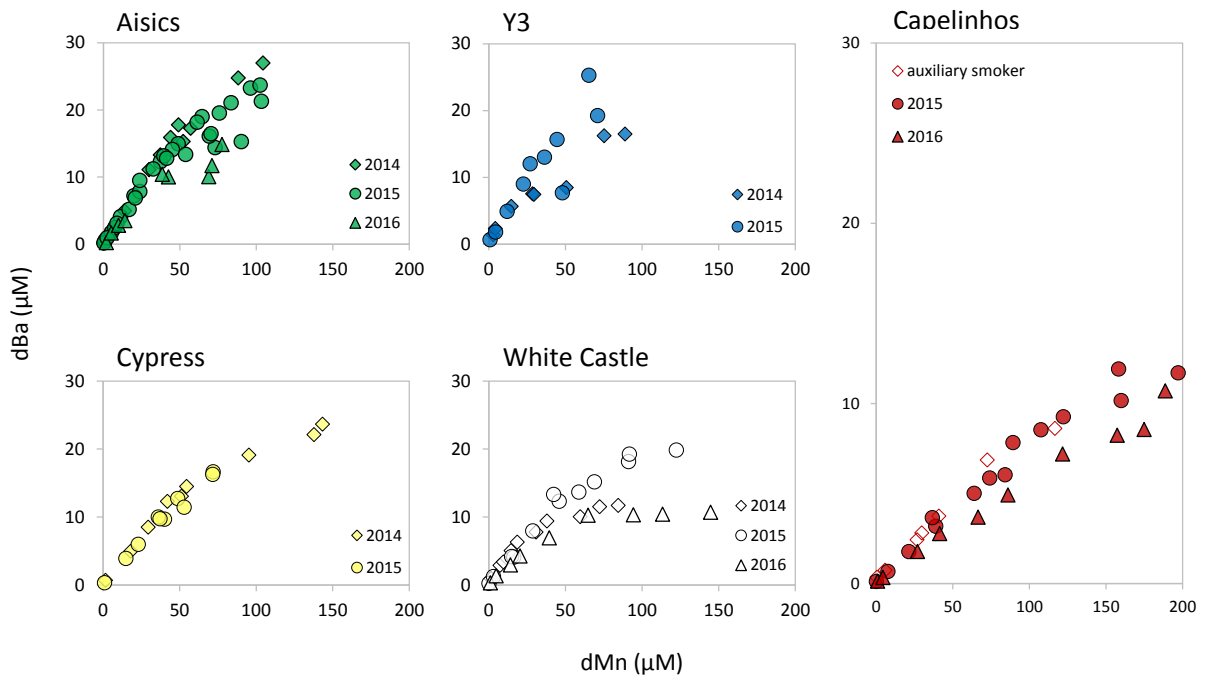


Figure A-2. Concentrations en Ba dissous (dBa) après filtration *in situ* sur Aisics, Y3, Capelinhos, Cypress et White Castle. Les graphes compilent les 3 prélèvements réalisés en 2014, 2015 et 2016.

Tout comme pour le Fe, le baryum et le calcium dissous (dBa et dCa, respectivement) affichent une homogénéité interannuelle notable. Là encore, la composition chimique du fumeur auxiliaire échantillonné à Capelinhos ne présente pas de différences significatives avec celle du fumeur principal (Figure A-2 et Figure A-3).

Le dBa n'est pas conservatif dans la zone étudiée comme en témoignent la forme en « cloche » observée dans le mélange (Figure A-2) ainsi que les concentrations très faibles mesurées dans les end-members, i.e. 8.0-8.5 μM pour Aisics, White Castle et Y3 (Chavagnac et al., submitted). Ces mêmes auteurs attribuent l'accroissement des concentrations dans le mélange à une dissolution rapide de particules sulfatées, notamment la barite (BaSO_4). Capelinhos exprime à nouveau sa singularité avec des concentrations mesurées dans le fluide pur bien supérieures ($\sim 20 \mu\text{M}$) (Chavagnac et al., submitted), suggérant plutôt une diminution des concentrations en dBa dans le mélange. En revanche, dans la partie plus diluée du panache précoce ($d\text{Mn} < 50 \mu\text{M}$, $T \sim 60^\circ\text{C}$) et ce, pour tous les sites, le dBa semble majoritairement affecté par la dilution du fluide dans l'eau de mer.

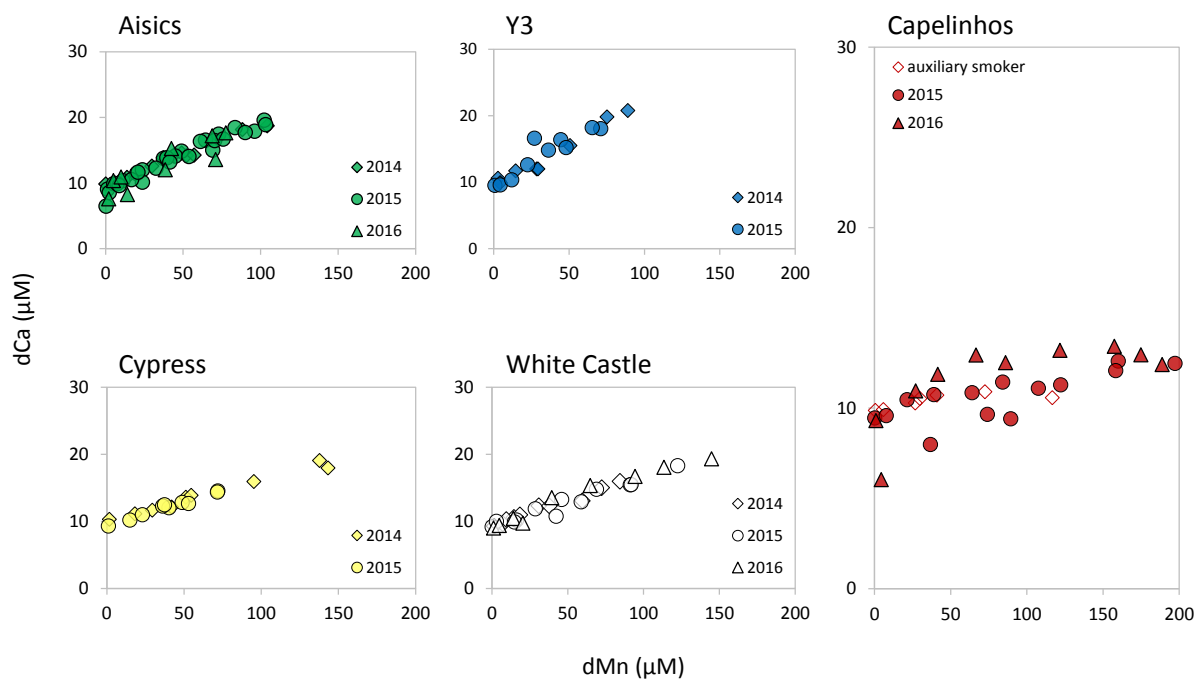


Figure A-3. Concentrations en Ca dissous (dCa) après filtration *in situ* sur Aisics, Y3, Capelinhos, Cypress et White Castle. Les graphes compilent les 3 prélèvements réalisés en 2014, 2015 et 2016.

Les fluides échantillonnés sur les sites avoisinant le lac de lave présentent un enrichissement similaire en dCa (10-20 mM) par rapport aux concentrations typiquement mesurées dans l'eau de mer ($d\text{Ca} \sim 10 \text{ mM}$; Charlou et al., 2000). Capelinhos fait encore exception à la règle avec des niveaux de concentrations moindres dans le mélange (10-12 mM) (Figure A-3).

Contrairement au Ba, les concentrations en Ca dans le fluide pur sont généralement supérieures à celles du mélange (Aisics : ~ 38 mM ; Y3 : 50 mM ; Cypress : ~ 40 mM, White Castle : ~ 39 mM et Capelinhos : ~ 20 mM ; Leleu, 2017), confirmant la formation d'anhydrite (CaSO_4) dans le pôle chaud du mélange ($> 150^\circ\text{C}$), immédiatement après expulsion du fluide de la cheminée (Feely et al., 1987).

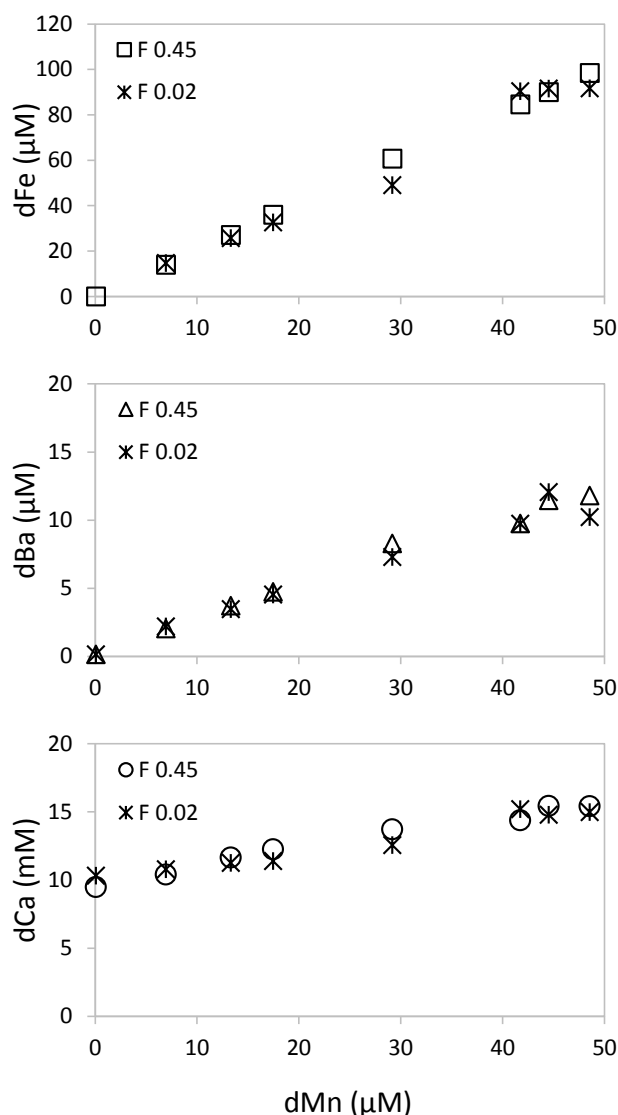


Figure A-4. Comparaison des concentrations en Fe, Ba et Ca dissous après filtration in situ à 0.45 et re-filtration à 0.02 μm pour le fumeur Aisics (Momarsat 2016).

Une partie des échantillons filtrés *in situ* (0,45 μm) récoltés sur Aisics en 2016 a également été filtrée de façon plus fine, c'est-à-dire à 0,02 μm (voir II.3.4). En comparant les concentrations mesurées dans les 2 filtrats ($< 0,45$ et $< 0,02$ μm), les valeurs obtenues pour les 3 éléments ne présentent pas de différences majeures (Figure A-4). Ceci implique que les 3 éléments sont majoritairement sous forme de particules dissoutes de taille inférieure à 20 nm,

correspondant à la phase soluble (ou vrai dissous). Dans le cas du Fe, de précédentes études ont pourtant montré la prédominance du Fe colloïdal dans le mélange tardif (Sands et al., 2012; Hawkes et al., 2013a). Une conversion de ce Fe colloïdal en Fe soluble ($< 0,02 \mu\text{m}$) a toutefois été mise en évidence dans le panache très dilué de fumeurs hydrothermaux de l’océan Pacifique Sud (Fitzsimmons et al., 2014). D’autres comparaisons entre fractions de tailles devraient toutefois être effectuées pour confirmer ou non les résultats obtenus dans le mélange précoce–intermédiaire.

Eléments majoritairement particulaires: Zn et Cu

Le Zn et le Cu sont majoritairement présents sous forme de particules de taille supérieure à 450 nm et ce sur tous les sites de Lucky Strike (voir Chapitre V).

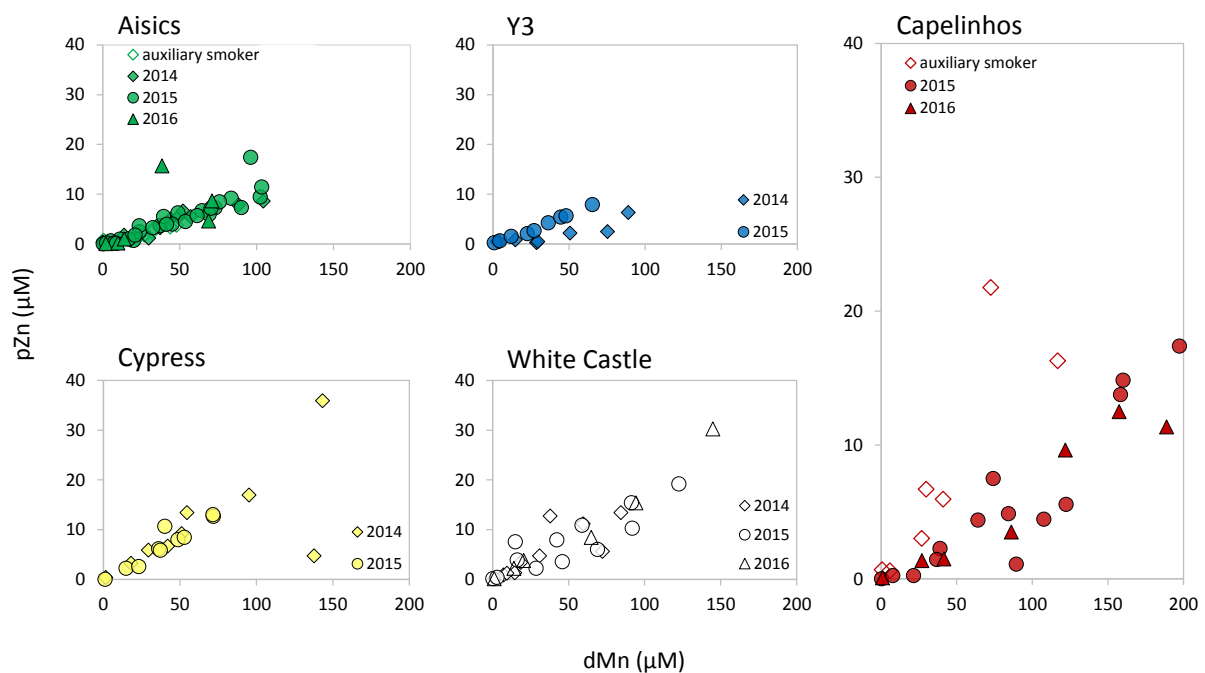


Figure A-5. Concentrations en Zn particulaire (pZn) après filtration *in situ* sur Aisics, Y3, Capelinhos, Cypress et White Castle. Les graphes compilent les 3 prélèvements réalisés en 2014, 2015 et 2016.

Les concentrations en Zn et en Cu particulaires n’excèdent pas les 20-30 μM et sont relativement homogènes sur les trois années d’échantillonnage. Seul Y3 affiche un enrichissement en Zn et Cu entre 2014 et 2015 (Figure A-5 et Figure A-6).

La dilution du fluide dans l'eau de mer semble être l'unique facteur impactant les concentrations mesurées en Zn sur les 5 sites présentés, caractéristique analogue à un comportement conservatif (Figure A-5). Discuter de conservation des éléments particulaires dans la totalité du mélange est toutefois délicat étant donné l'absence de donnée sur la fraction particulaire dans le fluide pur (Leleu, 2017). En conséquence, seul un comportement conservatif « apparent » dans la zone étudiée peut être évoqué. Concernant le fumeur auxiliaire sur Aisics, des niveaux de concentrations en Zn similaires sont mesurés par rapport à ceux évalués pour la cheminée principale. A contrario, un enrichissement en Zn est notable pour le fumeur auxiliaire de Capelinhos, par rapport aux conduits principaux.

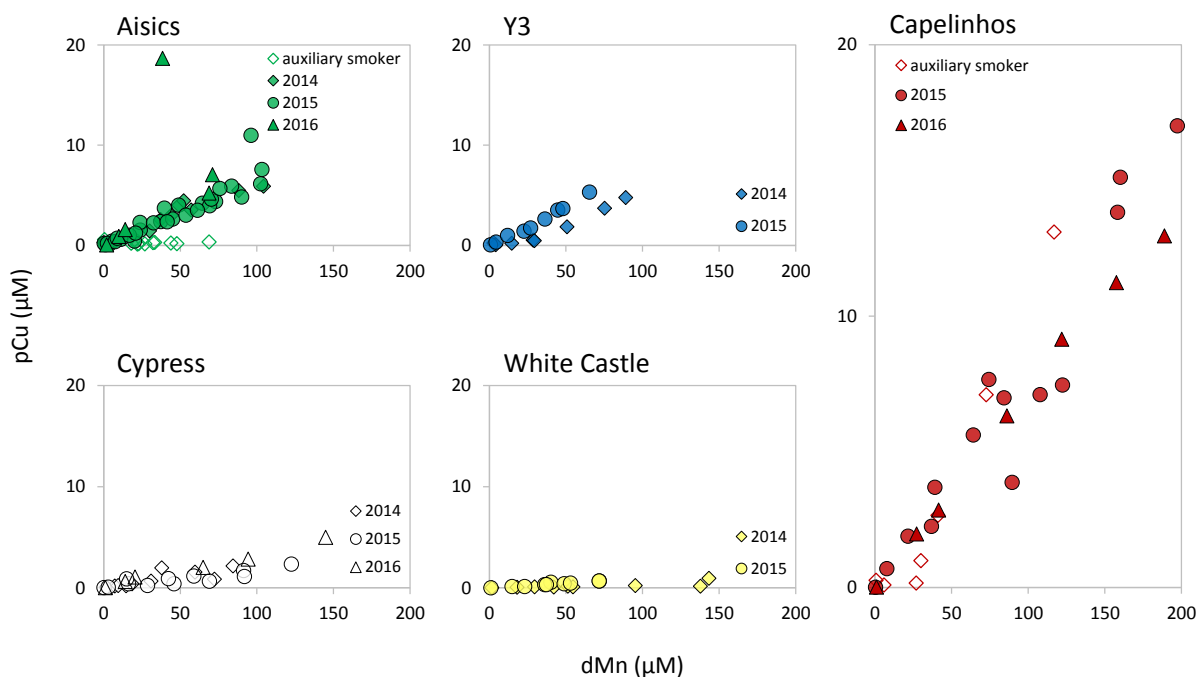


Figure A-6. Concentrations en Cu particulaire (pCu) après filtration *in situ* sur Aisics, Y3, Capelinhos, Cypress et White Castle. Les graphes compilent les 3 prélèvements réalisés en 2014, 2015 et 2016.

Hormis Capelinhos, chacun des fumeurs échantillonnés présente des concentrations en Cu généralement inférieures à 10 μM . Le Cu particulaire arbore un comportement conservatif apparent dans le mélange précoce, excepté à White Castle où les concentrations sont très proches de la limite de détection. De la même façon que pour le Zn, Y3 présente un enrichissement en Cu particulaire pour l'année 2015. En revanche, le fumeur auxiliaire sur Aisics affiche une élimination quasi-complète du Cu avant émission (Figure A-6).

References

- Abualhaija, M. M., & van den Berg, C. M. G. (2014). Chemical speciation of iron in seawater using catalytic cathodic stripping voltammetry with ligand competition against salicylaldoxime. *Marine Chemistry*, *164*, 60–74.
- Al-Farawati, R., & van den Berg, C. M. G. (1997). The determination of sulfide in seawater by flow-analysis with voltammetric detection. *Marine Chemistry*, *57*(3), 277–286.
- Al-Farawati, R., & van den Berg, C. M. G. (1999). Metal–sulfide complexation in seawater. *Marine Chemistry*, *63*(3–4), 331–352.
- Alt, J. C. (1995). Subseafloor processes in Mid-Ocean Ridge hydrothermal systems. *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, chemical, biological, and geological interactions, Geophysical Monograph Series*, *91*, 85–114.
- Aumond, V. (2013). Spéciation du cuivre en milieu hydrothermal profond et dans les zones de suintements froids. *PhD thesis, Université de Bretagne Occidentale, Brest, France*.
- Bailly-Bechet, M., Kerszberg, M., Gaill, F., & Pradillon, F. (2008). A modeling approach of the influence of local hydrodynamic conditions on larval dispersal at hydrothermal vents. *Journal of Theoretical Biology*, *255*(3), 320–331.
- Baker, E. T., & German, C. R. (2004). On the global distribution of hydrothermal vent fields. *Mid-Ocean Ridges, Geophysical Monograph Series*, *148*, 245–266.
- Baker, E. T., & Massoth, G. J. (1987). Characteristics of hydrothermal plumes from two vent fields on the Juan de Fuca Ridge, northeast Pacific Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, *85*(1), 59–73.
- Barreyre, T., Escartín, J., Garcia, R., Cannat, M., Mittelstaedt, E., & Prados, R. (2012). Structure, temporal evolution, and heat flux estimates from the Lucky Strike deep-sea hydrothermal field derived from seafloor image mosaics. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *13*(4), 1–29.
- Barreyre, T., Escartín, J., Sohn, R. A., Cannat, M., Ballu, V., & Crawford, W. C. (2014a). Temporal variability and tidal modulation of hydrothermal exit-fluid temperatures at the Lucky Strike deep-sea vent field, Mid-Atlantic Ridge. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *119*(4), 2543–2566.
- Barreyre, T., Escartín, J., Sohn, R., & Cannat, M. (2014b). Permeability of the Lucky Strike deep-sea hydrothermal system: Constraints from the poroelastic response to ocean tidal loading. *Earth and Planetary Science Letters*, *408*, 146–154.
- Barreyre, T., & Sohn, R. A. (2016). Poroelastic response of mid-ocean ridge hydrothermal systems to ocean tidal loading: Implications for shallow permeability structure. *Geophysical Research Letters*, *43*, 1660–1668.
- Batley, G. E., & Gardner, D. (1977). Sampling and storage of natural waters for trace metal analysis. *Water Research*, *11*(9), 745–756.
- Beaulieu, S. E., Baker, E. T., & German, C. R. (2015). Where are the undiscovered hydrothermal vents on oceanic spreading ridges? *Deep Sea Research II*, *121*, 202–212.
- Bemis, K., Lowell, R. P., & Farough, A. (2012). Diffuse flow: On and around hydrothermal vents at Mid-Ocean Ridges. *Oceanography*, *25*(1), 182–191.
- Benner, R., & Strom, M. (1993). A critical evaluation of the analytical blank associated with DOC measurements by high-temperature catalytic oxidation. *Marine Chemistry*, *41*(1), 153–160.
- 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*(3–4), 157–167.
- Bennett, S. A., Statham, P. J., Green, D. R. H., Le Bris, N., McDermott, J. M., Prado, F., Rouxel, O. J., Von Damm, K., & German, C. R. (2011). Dissolved and particulate organic carbon in hydrothermal plumes from the East Pacific Rise, 9°50'N. *Deep Sea Research I*, *58*(9), 922–931.

- Besson, P., Degboe, J., Berge, B., Chavagnac, V., Fabre, S., & Berger, G. (2014). Calcium, Na, K and Mg concentrations in seawater by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry: Applications to IAPSO seawater reference material, hydrothermal fluids and synthetic seawater solutions. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38(3), 355–362.
- Bischoff, J. L. (1991). Densities of liquids and vapors in boiling NaCl-H₂O solutions: A PVTX summary from 300 to 500°C. *American Journal of Science*, 291(4), 309–338.
- Bischoff, J. L., & Rosenbauer, R. J. (1988). Liquid-vapor relations in the critical region of the system NaCl-H₂O from 380 to 415°C: A refined determination of the critical point and two-phase boundary of seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(8), 2121–2126.
- Bischoff, J. L., & Seyfried, W. E. (1978). Hydrothermal chemistry of seawater from 25° to 350°C. *American Journal of Science*, 278(6), 838–860.
- Boyle, E., Collier, R., Dengler, A. T., Edmond, J. M., Ng, A. C., & Stallard, R. F. (1974). On the chemical mass-balance in estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(11), 1719–1728.
- Braud, A., Hannauer, M., Mislin, G. L., & Schalk, I. J. (2009a). The *Pseudomonas aeruginosa* pyochelin-iron uptake pathway and its metal specificity. *Journal of bacteriology*, 191(11), 3517–3525.
- Braud, A., Hoegy, F., Jezequel, K., Lebeau, T., & Schalk, I. J. (2009b). New insights into the metal specificity of the *Pseudomonas aeruginosa* pyoverdine-iron uptake pathway. *Environmental Microbiology*, 11(5), 1079–1091.
- Breier, J. A., Rauch, C. G., McCartney, K., Toner, B. M., Fakra, S. C., White, S. N., & German, C. R. (2009). A suspended-particle rosette multi-sampler for discrete biogeochemical sampling in low-particle-density waters. *Deep Sea Research I*, 56(9), 1579–1589.
- Breier, J. A., Sheik, C. S., Gomez-Ibanez, D., Sayre-McCord, R. T., Sanger, R., Rauch, C., Coleman, M., Bennett, S. A., Cron, B. R., Li, M., German, C. R., Toner, B. M., & Dick, G. J. (2014). A large volume particulate and water multi-sampler with in situ preservation for microbial and biogeochemical studies. *Deep Sea Research I*, 94, 195–206.
- Breier, J. A., Toner, B. M., Fakra, S. C., Marcus, M. A., White, S. N., Thurnherr, A. M., & German, C. R. (2012). Sulfur, sulfides, oxides and organic matter aggregated in submarine hydrothermal plumes at 9°50'N East Pacific Rise. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 88, 216–236.
- Bruland, K. W., Donat, J. R., & Hutchins, D. A. (1991). Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters. *Limnology and Oceanography*, 36(8), 1555–1577.
- Bruland, K. W., Rue, E. L., Donat, J. R., Skrabal, S. A., & Moffett, J. W. (2000). Intercomparison of voltammetric techniques to determine the chemical speciation of dissolved copper in a coastal seawater sample. *Analytica Chimica Acta*, 405(1–2), 99–113.
- Buck, K. N., Moffett, J., Barbeau, K. A., Bundy, R. M., Kondo, Y., & Wu, J. (2012). The organic complexation of iron and copper: An intercomparison of competitive ligand exchange-adsorptive cathodic stripping voltammetry (CLE-ACSV) techniques. *Limnology and Oceanography: Methods*, 10(7), 496–515.
- Buckley, P. J. M., & van den Berg, C. M. G. (1986). Copper complexation profiles in the Atlantic Ocean: A comparative study using electrochemical and ion exchange techniques. *Marine Chemistry*, 19(3), 281–296.

- Buffle, J. (1988). Complexation reactions in aquatic systems: An analytical approach. *John Wiley and Sons*.
- Bura-Nakić, E., Krznarić, D., Helz, G. R., & Ciglencečki, I. (2011). Characterization of iron sulfide species in model solutions by cyclic voltammetry. Revisiting an old problem. *Electroanalysis*, 23(6), 1376–1382.
- Bura-Nakić, E., Krznarić, D., Jurašin, D., Helz, G. R., & Ciglencečki, I. (2007). Voltammetric characterization of metal sulfide particles and nanoparticles in model solutions and natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 594(1), 44–51.
- Byrne, R. H., Kump, L. R., & Cantrell, K. J. (1988). The influence of temperature and pH on trace metal speciation in seawater. *Marine Chemistry*, 25(2), 163–181.
- Campos, M. L. A. M., & van den Berg, C. M. G. (1994). Determination of copper complexation in sea water by cathodic stripping voltammetry and ligand competition with salicylaldehyde. *Analytica Chimica Acta*, 284(3), 481–496.
- Cannat, M., Briais, A., Deplus, C., Escartín, J., Georgen, J., Lin, J., Mercouriev, S., Meyzen, C., Muller, M., Pouliquen, G., Rabain, A., & da Silva, P. (1999). Mid-Atlantic Ridge–Azores hotspot interactions: along-axis migration of a hotspot-derived event of enhanced magmatism 10 to 4 Ma ago. *Earth and Planetary Science Letters*, 173(3), 257–269.
- Cao, H., Wang, Y., Lee, O. O., Zeng, X., Shao, Z., & Qian, P.-Y. (2014). Microbial sulfur cycle in two hydrothermal chimneys on the Southwest Indian Ridge. *mBio*, 5(1), e00980-13.
- Cavanaugh, C. M., Levering, P. R., Maki, J. S., Mitchell, R., & Lidstrom, M. E. (1987). Symbiosis of methylotrophic bacteria and deep-sea mussels. *Nature*, 325(6102), 346–348.
- Charlou, J. L., Donval, J. P., Douville, E., Jean-Baptiste, P., Radford-Knoery, J., Fouquet, Y., Dapigny, A., & Stievenard, M. (2000). Compared geochemical signatures and the evolution of Menez Gwen (37°50'N) and Lucky Strike (37°17'N) hydrothermal fluids, south of the Azores Triple Junction on the Mid-Atlantic Ridge. *Chemical Geology*, 171(1–2), 49–75.
- Charlou, J. L., Donval, J. P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., & Holm, N. (2002). Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chemical Geology*, 191(4), 345–359.
- Charlou, J. L., Donval, J. P., Konn, C., Ondréas, H., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., & Fourné, E. (2010). High production and fluxes of H₂ and CH₄ and evidence of abiotic hydrocarbon synthesis by serpentinization in ultramafic-hosted hydrothermal systems on the Mid-Atlantic Ridge. *Diversity of hydrothermal systems on slow spreading ocean ridges, Geophysical Monograph Series*, 188, 265–296.
- Chavagnac, V., Saleban Ali, H., Jeandel, C., Leleu, T., Destigneville, C., Castillo, A., Cotte, L., Waeles, M., Cathalot, C., Nonotte, P., Sarradin, P. M., & Cannat, M. (submitted). “Ride exchange” process controls the Neodymium cycle at mid-ocean ridge (EMSO-Azores, 37°N Mid-Atlantic Ridge). *Submitted to Scientific Reports*.
- Childress, J. J., & Fisher, C. R. (1992). The biology of hydrothermal vent animals: Physiology, biochemistry and autotrophic symbioses. *Oceanography and Marine Biology*, 30, 337–441.
- Chin, C. S., Coale, K. H., Elrod, V. A., Johnson, K. S., Massoth, G. J., & Baker, E. T. (1994). In situ observations of dissolved iron and manganese in hydrothermal vent plumes, Juan de Fuca Ridge. *Journal of Geophysical Research*, 99(B3), 4969–4984.
- Ciglencečki, I., Bura-Nakić, E., & Marguš, M. (2012). Zinc sulfide surface formation on Hg electrode during cyclic voltammetric scan: an implication for previous and future

- research studies on metal sulfide systems. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(6), 2041–2046.
- Ciglenečki, I., & Čosović, B. (1996). Electrochemical study of sulfur species in seawater and marine phytoplankton cultures. *Marine Chemistry*, 52(1), 87–97.
- Ciglenečki, I., & Čosović, B. (1997). Electrochemical determination of thiosulfate in seawater in the presence of elemental sulfur and sulfide. *Electroanalysis*, 9(10), 775–780.
- Ciglenečki, I., Krznarić, D., & Helz, G. R. (2005). Voltammetry of copper sulfide particles and nanoparticles: Investigation of the cluster hypothesis. *Environmental Science & Technology*, 39(19), 7492–7498.
- Ciglenečki, I., Marguš, M., Bura-Nakić, E., & Milanović, I. (2014). Electroanalytical methods in characterization of sulfur species in aqueous environment. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 4(4), 155–163.
- Cindric, A.-M. (2015). Distribution, speciation and fate of trace metal in the stratified Krka river estuary. *PhD thesis, Ruder Boskovic Institute, Zagreb, Croatia*.
- Colaço, A., Blandin, J., Cannat, M., Carval, T., Chavagnac, V., Connelly, D., Fabian, M., Ghiron, S., Goslin, J., Miranda, J. M., Reverdin, G., Sarrazin, J., Waldmann, C., & Sarradin, P. M. (2011). MoMAR-D: a technological challenge to monitor the dynamics of the Lucky Strike vent ecosystem. *ICES Journal of Marine Science*, 68(2), 416–424.
- Combier, V., Seher, T., Singh, S. C., Crawford, W. C., Cannat, M., Escartín, J., & Dusunur, D. (2015). Three-dimensional geometry of axial magma chamber roof and faults at Lucky Strike volcano on the Mid-Atlantic Ridge. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 120(8), 5379–5400.
- Combier, V., Seher, T., Singh, S. C., Crawford, W., Cannat, M., Escartin, J., & Carton, H. (2007). *Three-dimensional geometry of magma chamber roof and faults from 3D seismic reflection data at the Lucky Strike Volcano, Mid-Atlantic Ridge*. Presentation made at the AGU Fall Meeting Abstracts.
- Corliss, J. B. (1971). The origin of metal-bearing submarine hydrothermal solutions. *Journal of Geophysical Research*, 76(33), 8128–8138.
- Corliss, J. B., Dymond, J., Gordon, L. I., Edmond, J. M., von Herzen, R. P., Ballard, R. D., Green, K., Williams, D., Bainbridge, A., Crane, K., & van Andel, T. H. (1979). Submarine thermal springs on the Galapagos Rift. *Science*, 203(16), 1073–1083.
- Cotte, L., Waeles, M., Pernet-Coudrier, B., Sarradin, P. M., Cathalot, C., & Riso, R. D. (2015). A comparison of in situ vs. ex situ filtration methods on the assessment of dissolved and particulate metals at hydrothermal vents. *Deep Sea Research I*, 105, 186–194.
- Coumou, D., Driesner, T., Weis, P., & Heinrich, C. A. (2009). Phase separation, brine formation, and salinity variation at Black Smoker hydrothermal systems. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 114(B3), 1–16.
- Cowen, J. P., Massoth, G. J., & Feely, R. A. (1990). Scavenging rates of dissolved manganese in a hydrothermal vent plume. *Deep Sea Research A*, 37(10), 1619–1637.
- Cuvelier, D., Sarrazin, J., Colaço, A., Copley, J., Desbruyères, D., Glover, A. G., Tyler, P., & Serrão Santos, R. (2009). Distribution and spatial variation of hydrothermal faunal assemblages at Lucky Strike (Mid-Atlantic Ridge) revealed by high-resolution video image analysis. *Deep Sea Research I*, 56(11), 2026–2040.
- DeMets, C. R., Gordon, R. G., Argus, D. F., & Stein, S. (1990). Current plate motions. *Geophysical Journal International*, 101(2), 425–478.
- Douville, E., Charlou, J. L., Oelkers, E. H., Bienvenu, P., Jove Colon, C. F., Donval, J. P., Fouquet, Y., Prieur, D., & Appriou, P. (2002). The rainbow vent fluids (36°14'N,

- MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, 184(1), 37–48.
- Duc, M. (2002). Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide: application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes. *PhD thesis, Matériaux, Ecole Centrale Paris, France*.
- Dunk, R. M., & Mills, R. A. (2006). The impact of oxic alteration on plume-derived transition metals in ridge flank sediments from the East Pacific Rise. *Marine geology*, 229(3), 133–157.
- Dyment, J., Lallier, F., Le Bris, N., Rouxel, O. J., Sarradin, P.-M., Lamare, S., Coumert, C., Morineaux, M., & Tourolle, J. (2014). Les impacts environnementaux de l'exploitation des ressources minérales marines profondes. Expertise scientifique collective. *Résumé exécutif du rapport, CNRS-Ifremer*, 1–12.
- Dzombak, D. A., Fish, W., & Morel, F. M. (1986). Metal-humate interactions. 1. Discrete ligand and continuous distribution models. *Environmental science & technology*, 20(7), 669–675.
- Edgcomb, V. P., Molyneaux, S. J., Saito, M. A., Lloyd, K., Böer, S., Wirsén, C. O., Atkins, M. S., & Teske, A. (2004). Sulfide ameliorates metal toxicity for deep-sea hydrothermal vent archaea. *Applied and Environmental Microbiology*, 70(4), 2551–2555.
- Edmond, J. M., Measures, C., Mangum, B., Grant, B., Sclater, F. R., Collier, R., Hudson, A., Gordon, L. I., & Corliss, J. B. (1979a). On the formation of metal-rich deposits at ridge crests. *Earth and Planetary Science Letters*, 46(1), 19–30.
- Edmond, J. M., Measures, C., McDuff, R. E., Chan, L. H., Collier, R., Grant, B., Gordon, L. I., & Corliss, J. B. (1979b). Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: The Galapagos data. *Earth and Planetary Science Letters*, 46(1), 1–18.
- Edmond, J. M., Von Damm, K. L., McDuff, R. E., & Measures, C. I. (1982). Chemistry of hot springs on the East Pacific Rise and their effluent dispersal. *Nature*, 297(5863), 187–191.
- 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(1), 191–224.
- Ellwood, M. J., & van den Berg, C. M. G. (2001). Determination of organic complexation of cobalt in seawater by cathodic stripping voltammetry. *Marine Chemistry*, 75(1), 33–47.
- Escartin, J., Barreyre, T., Cannat, M., Garcia, R., Gracias, N., Deschamps, A., Salocchi, A., Sarradin, P. M., & Ballu, V. (2015). Hydrothermal activity along the slow-spreading Lucky Strike ridge segment (Mid-Atlantic Ridge): Distribution, heatflux, and geological controls. *Earth and Planetary Science Letters*, 431, 173–185.
- Estapa, M. L., Breier, J. A., & German, C. R. (2015). Particle dynamics in the rising plume at Piccard Hydrothermal Field, Mid-Cayman Rise. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 16(8), 2762–2774.
- Feely, R. A., Geiselman, T. L., Baker, E. T., Massoth, G. J., & Hammond, S. R. (1990a). Distribution and composition of hydrothermal plume particles from the ASHES vent field at Axial Volcano, Juan de Fuca Ridge. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 95(B8), 12855–12873.
- Feely, R. A., Gendron, J. F., Baker, E. T., & Lebon, G. T. (1994). Hydrothermal plumes along the East Pacific Rise, 8°40' to 11°50'N: Particle distribution and composition. *Earth and Planetary Science Letters*, 128(1), 19–36.

- 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. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 92(B11), 11347–11363.
- Feely, R. A., Massoth, G. J., Baker, E. T., Cowen, J. P., Lamb, M. F., & Kroglund, K. A. (1990b). The effect of hydrothermal processes on midwater phosphorus distributions in the northeast Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 96(3), 305–318.
- Feely, R. A., Trefry, J. H., Lebon, G. T., & German, C. R. (1998). The relationship between P/Fe and V/Fe ratios in hydrothermal precipitates and dissolved phosphate in seawater. *Geophysical Research Letters*, 25(13), 2253–2256.
- Field, M. P., & Sherrell, R. M. (2000). Dissolved and particulate Fe in a hydrothermal plume at 9°45'N, East Pacific Rise: Slow Fe (II) oxidation kinetics in Pacific plumes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(4), 619–628.
- Filella, M. (2009). Freshwaters: which NOM matters? *Environmental Chemistry Letters*, 7(1), 21–35.
- Findlay, A. J., Gartman, A., Shaw, T. J., & Luther, G. W. (2015). Trace metal concentration and partitioning in the first 1.5 m of hydrothermal vent plumes along the Mid-Atlantic Ridge: TAG, Snakepit, and Rainbow. *Chemical Geology*, 412, 117–131.
- Fitzsimmons, J. N., & Boyle, E. A. (2012). An intercalibration between the GEOTRACES GO-FLO and the MITESS/Vanes sampling systems for dissolved iron concentration analyses (and a closer look at adsorption effects). *Limnology and Oceanography: Methods*, 10(6), 437–450.
- Fitzsimmons, J. N., Boyle, E. A., & Jenkins, W. J. (2014). Distal transport of dissolved hydrothermal iron in the deep South Pacific Ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(47), 16654–16661.
- Fitzsimmons, J. N., John, S. G., Marsay, C. M., Hoffman, C. L., Nicholas, S. L., Toner, B. M., German, C. R., & Sherrell, R. M. (2017). Iron persistence in a distal hydrothermal plume supported by dissolved-particulate exchange. *Nature Geoscience*, 10(3), 195–201.
- Fitzsimmons, J. N., Zhang, R., & Boyle, E. A. (2013). Dissolved iron in the tropical North Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, 154, 87–99.
- Fontaine, F. J., & Wilcock, W. S. D. (2006). Dynamics and storage of brine in mid-ocean ridge hydrothermal systems. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 111(B6), 1–16.
- Fontaine, F. J., Wilcock, W. S. D., & Butterfield, D. A. (2007). Physical controls on the salinity of mid-ocean ridge hydrothermal vent fluids. *Earth and Planetary Science Letters*, 257(1), 132–145.
- Fontaine, F. J., Wilcock, W. S. D., Foustoukos, D. E., & Butterfield, D. A. (2009). A Si-Cl geothermobarometer for the reaction zone of high-temperature, basaltic-hosted mid-ocean ridge hydrothermal systems. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10(5), 1–9.
- Fornari, D., Tivey, M., Schouten, H., Perfit, M., Yoerger, D., Bradley, A., Edwards, M., Haymon, R., Scheirer, D., Von Damm, K. L., Shank, T. M., & Soule, A. (2004). Submarine lava flow emplacement at the East Pacific Rise 9°50'N: Implications for uppermost ocean crust stratigraphy and hydrothermal fluid circulation. *Mid-Ocean Ridges, Geophysical Monograph Series*, 148, 187–217.
- Fouquet, Y., Ondréas, H., Charlou, J. L., Donval, J. P., Radford-Knoery, J., Costa, I., Lourenco, N., & Tivey, M. K. (1995). Atlantic lava lakes and hot vents. *Nature*, 377(6546), 201–201.

- Fouquet, Y., Von Stackelberg, U., Charlou, J. L., Donval, J. P., Erzinger, J., Foucher, J. P., Herzig, P., Mühe, R., Soakai, S., Wiedicke, M., & Whitechurch, H. (1991). Hydrothermal activity and metallogenesis in the Lau back-arc basin. *Nature*, 349(6312), 778–781.
- Frisch, W., Meschede, M., & Blakey, R. C. (2010). *Plate tectonics: continental drift and mountain building*. Springer Science & Business Media.
- Garnier, C., Mounier, S., & Benaïm, J. Y. (2004a). Metal logarithmic scale titration as a tool for complexing ligand distribution determination: An application by DPASV. *Environmental Technology*, 25(5), 589–599.
- Garnier, C., Pižeta, I., Mounier, S., Benaïm, J. Y., & Branica, M. (2004b). Influence of the type of titration and of data treatment methods on metal complexing parameters determination of single and multi-ligand systems measured by stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 505(2), 263–275.
- Gartman, A., Findlay, A. J., & Luther, G. W. (2014). Nanoparticulate pyrite and other nanoparticles are a widespread component of hydrothermal vent black smoker emissions. *Chemical Geology*, 366, 32–41.
- Gartman, A., & Luther, G. W. (2013). Comparison of pyrite (FeS₂) synthesis mechanisms to reproduce natural FeS₂ nanoparticles found at hydrothermal vents. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 120, 447–458.
- Gartman, A., Yücel, M., Madison, A. S., Chu, D. W., Ma, S., Janzen, C. P., Becker, E. L., Beinart, R. A., Girguis, P. R., & Luther, G. W. (2011). Sulfide oxidation across diffuse flow zones of hydrothermal vents. *Aquatic Geochemistry*, 17(4), 583–601.
- German, C. R., Campbell, A. C., & Edmond, J. M. (1991). Hydrothermal scavenging at the Mid-Atlantic Ridge: Modification of trace element dissolved fluxes. *Earth and Planetary Science Letters*, 107(1), 101–114.
- German, C. R., Colley, S., Palmer, M. R., Khrifounoff, A., & Klinkhammer, G. P. (2002). Hydrothermal plume-particle fluxes at 13°N on the East Pacific Rise. *Deep Sea Research I*, 49(11), 1921–1940.
- German, C. R., Klinkhammer, G. P., Edmond, J. M., Mitra, A., & Elderfield, H. (1990). Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean. *Nature*, 345(6275), 516–518.
- German, C. R., Klinkhammer, G. P., & Rudnicki, M. D. (1996). The Rainbow hydrothermal plume, 36°15'N, MAR. *Geophysical Research Letters*, 23(21), 2979–2982.
- German, C. R., Legendre, L. L., Sander, S. G., Niquil, N., Luther, G. W., Bharati, L., Han, X., & Le Bris, N. (2015). Hydrothermal Fe cycling and deep ocean organic carbon scavenging: Model-based evidence for significant POC supply to seafloor sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 419, 143–153.
- German, C. R., Petersen, S., & Hannington, M. D. (2016). Hydrothermal exploration of mid-ocean ridges: Where might the largest sulfide deposits be forming? *Chemical Geology*, 420, 114–126.
- German, C. R., & Von Damm, K. L. (2006). Hydrothermal processes. *Treatise on geochemistry*, 6, 181–222.
- Gerringa, L. J. A., Herman, P. M. J., & Poortvliet, T. C. W. (1995). Comparison of the linear van den Berg/Ružić transformation and a non-linear fit of the Langmuir isotherm applied to Cu speciation data in the estuarine environment. *Marine Chemistry*, 48(2), 131–142.
- Gimpel, J., Zhang, H., Davison, W., & Edwards, A. C. (2003). In situ trace metal speciation in lake surface waters using DGT, dialysis, and filtration. *Environmental Science & Technology*, 37(1), 138–146.

- 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*(1), 41–54.
- Glover, A. G., & Smith, C. R. (2003). The deep-sea floor ecosystem: current status and prospects of anthropogenic change by the year 2025. *Environmental Conservation*, *30*(3), 219–241.
- Goldoni, A. (2002). Porphyrins: fascinating molecules with biological significance. *ELETTRA highlights*, *2002*, 64–66.
- González, A. G., Pérez-Almeida, N., Magdalena Santana-Casiano, J., Millero, F. J., & González-Dávila, M. (2016). Redox interactions of Fe and Cu in seawater. *Marine Chemistry*, *179*(Supplement C), 12–22.
- Govenar, B., Le Bris, N., Gollner, S., Glanville, J., Aperghis, A. B., Hourdez, S., & Fisher, C. R. (2005). Epifaunal community structure associated with *Riftia pachyptila* aggregations in chemically different hydrothermal vent habitats. *Marine Ecology Progress Series*, *305*, 67–77.
- Graham, U. M., & Ohmoto, H. (1994). Experimental study of formation mechanisms of hydrothermal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *58*(10), 2187–2202.
- Guo, L., Santschi, P. H., & Warnken, K. W. (1995). Dynamics of dissolved organic carbon (DOC) in oceanic environments. *Limnology and Oceanography*, *40*(8), 1392–1403.
- Hansell, D. A. (2013). Recalcitrant dissolved organic carbon fractions. *Annual Review of Marine Science*, *5*, 421–445.
- Hansell, D. A., & Carlson, C. A. (1998). Deep-ocean gradients in the concentration of dissolved organic carbon. *Nature*, *395*(6699), 263–266.
- Hatta, M., Measures, C. I., Wu, J., Roshan, S., Fitzsimmons, J. N., Sedwick, P., & Morton, P. (2015). An overview of dissolved Fe and Mn distributions during the 2010–2011 US GEOTRACES north Atlantic cruises: GEOTRACES GA03. *Deep Sea Research II*, *116*, 117–129.
- Hawkes, J. A., Connelly, D. P., Gledhill, M., & Achterberg, E. P. (2013a). The stabilisation and transportation of dissolved iron from high temperature hydrothermal vent systems. *Earth and Planetary Science Letters*, *375*, 280–290.
- Hawkes, J. A., Gledhill, M., Connelly, D. P., & Achterberg, E. P. (2013b). Characterisation of iron binding ligands in seawater by reverse titration. *Analytica Chimica Acta*, *766*, 53–60.
- Hawkes, J. A., Hansen, C. T., Goldhammer, T., Bach, W., & Dittmar, T. (2016). Molecular alteration of marine dissolved organic matter under experimental hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *175*, 68–85.
- Hawkes, J. A., Rossel, P. E., Stubbins, A., Butterfield, D., Connelly, D. P., Achterberg, E. P., Koschinsky, A., Chavagnac, V., Hansen, C. T., Bach, W., & Dittmar, T. (2015). Efficient removal of recalcitrant deep-ocean dissolved organic matter during hydrothermal circulation. *Nature Geoscience*, *8*(11), 856–860.
- Haymon, R. M. (1983). Growth history of hydrothermal black smoker chimneys. *Nature*, *301*(5902), 695–698.
- Haymon, R. M., Fornari, D. J., Edwards, M. H., Carbotte, S., Wright, D., & Macdonald, K. C. (1991). Hydrothermal vent distribution along the East Pacific Rise crest (9°09'–54°N) and its relationship to magmatic and tectonic processes on fast-spreading mid-ocean ridges. *Earth and Planetary Science Letters*, *104*(2), 513–534.
- Haymon, R. M., & Kastner, M. (1981). Hot spring deposits on the East Pacific Rise at 21°N: preliminary description of mineralogy and genesis. *Earth and Planetary Science Letters*, *53*(3), 363–381.

- Hein, J. R., Mizell, K., Koschinsky, A., & Conrad, T. A. (2013). Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high-and green-technology applications: Comparison with land-based resources. *Ore Geology Reviews*, *51*, 1–14.
- Hirose, K. (2006). Chemical speciation of trace metals in seawater: a review. *Analytical Sciences*, *22*(8), 1055–1063.
- Hodgkinson, M. R. S., Webber, A. P., Roberts, S., Mills, R. A., Connelly, D. P., & Murton, B. J. (2015). Talc-dominated seafloor deposits reveal a new class of hydrothermal system. *Nature communications*, *6*, 10150.
- Holden, J. F., Breier, J. A., Rogers, K. L., Schulte, M. D., & Toner, B. M. (2012). Biogeochemical processes at hydrothermal vents: microbes and minerals, bioenergetics, and carbon fluxes. *Oceanography*, *25*(1), 196–208.
- Honeyman, B. D., & Santschi, P. H. (1989). A Brownian-pumping model for oceanic trace metal scavenging: evidence from Th isotopes. *Journal of Marine Research*, *47*(4), 951–992.
- Hsu-Kim, H., Mullaugh, K. M., Tsang, J. J., Yücel, M., & Luther, G. W. (2008). Formation of Zn- and Fe-sulfides near hydrothermal vents at the Eastern Lau Spreading Center: Implications for sulfide bioavailability to chemoautotrophs. *Geochemical Transactions*, *9*(1), 1–14.
- Huber, J. A., Butterfield, D. A., & Baross, J. A. (2003). Bacterial diversity in a subseafloor habitat following a deep-sea volcanic eruption. *FEMS Microbiology Ecology*, *43*(3), 393–409.
- Hudson, R. J., Rue, E. L., & Bruland, K. W. (2003). Modeling complexometric titrations of natural water samples. *Environmental science & technology*, *37*(8), 1553–1562.
- Humphris, S. E., Fornari, D. J., Scheirer, D. S., German, C. R., & Parson, L. M. (2002). Geotectonic setting of hydrothermal activity on the summit of Lucky Strike Seamount (37°17'N, Mid-Atlantic Ridge). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *3*(8), 1–24.
- Hutchison, M. N., & Scott, S. D. (1981). Sphalerite geobarometry in the Cu-Fe-Zn-S system. *Economic Geology*, *76*(1), 143–153.
- Jacquot, J. E., & Moffett, J. W. (2015). Copper distribution and speciation across the International GEOTRACES Section GA03. *Deep Sea Research II*, *116*, 187–207.
- James, R. H., & Elderfield, H. (1996). Dissolved and particulate trace metals in hydrothermal plumes at the Mid-Atlantic Ridge. *Geophysical Research Letters*, *23*(23), 3499–3502.
- 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., La Roche, 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*(5718), 67–71.
- Johnson, K. S., Beehler, C. L., Sakamoto-Arnold, C. M., & Childress, J. J. (1986). In situ measurements of chemical distributions in a deep-sea hydrothermal vent field. *Science*, *231*, 1139–1141.
- Kádár, E., Costa, V., Martins, I., Santos, R. S., & Powell, J. J. (2005). Enrichment in trace metals (Al, Mn, Co, Cu, Mo, Cd, Fe, Zn, Pb and Hg) of macro-invertebrate habitats at hydrothermal vents along the Mid-Atlantic Ridge. *Hydrobiologia*, *548*(1), 191–205.
- Kadko, D., Feely, R. A., & Massoth, G. J. (1994). Scavenging of ²³⁴Th and phosphorus removal from the hydrothermal effluent plume over the North Cleft segment of the Juan de Fuca Ridge. *Journal of Geophysical Research*, *99*(B3), 5017–5024.
- Kelley, D. S., Baross, J. A., & Delaney, J. R. (2002). Volcanoes, fluids, and life at mid-ocean ridge spreading centers. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, *30*(1), 385–491.

- Kelley, D. S., Karson, J. A., Blackman, D. K., Früh-Green, G. L., Butterfield, D. A., Lilley, M. D., Olson, E. J., Schrenk, M. O., Roe, K. K., Lebon, G. T., Rivizzigno, P., & AT3-60 Shipboard Party. (2001). An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30°N. *Nature*, *412*(6843), 145.
- Kelley, D. S., Karson, J. A., Früh-Green, G. L., Yoerger, D. R., Shank, T. M., Butterfield, D. A., Hayes, J. M., Schrenk, M. O., Olson, E. J., Proskurowski, G., Jakuba, M., Bradley, A., Larson, B., Ludwig, K., Glickson, D., Buckman, K., Bradley, A. S., Brazelton, W. J., Roe, K., Elend, M. J., Delacour, A., Bernasconi, S. M., Lilley, M. D., Baross, J. A., Summons, R. E., & Sylva, S. P. (2005). A serpentinite-hosted ecosystem: The Lost City hydrothermal field. *Science*, *307*(5714), 1428–1434.
- Kelley, D. S., & Shank, T. M. (2010). Hydrothermal systems: A decade of discovery in slow spreading environments. *Diversity of hydrothermal systems on slow spreading ocean ridges*, *Geophysical Monograph Series*, *188*, 369–407.
- Kleint, C., Hawkes, J. A., Sander, S. G., & Koschinsky, A. (2016). Voltammetric investigation of hydrothermal iron speciation. *Frontiers in Marine Science*, *3*, 75.
- Kleint, C., Kuzmanovski, S., Powell, Z., Bühring, S. I., Sander, S. G., & Koschinsky, A. (2015). Organic Cu-complexation at the shallow marine hydrothermal vent fields off the coast of Milos (Greece), Dominica (Lesser Antilles) and the Bay of Plenty (New Zealand). *Marine Chemistry*, *173*, 244–252.
- Klevenz, V., Bach, W., Schmidt, K., Hentscher, M., Koschinsky, A., & Petersen, S. (2011). Geochemistry of vent fluid particles formed during initial hydrothermal fluid–seawater mixing along the Mid-Atlantic Ridge. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *12*(10), 1–23.
- Klevenz, V., Sander, S. G., Perner, M., & Koschinsky, A. (2012). Amelioration of free copper by hydrothermal vent microbes as a response to high copper concentrations. *Chemistry and Ecology*, *28*(5), 405–420.
- Klinkhammer, G., Bender, M., & Weiss, R. F. (1977). Hydrothermal manganese in the Galapagos Rift. *Nature*, *269*(5626), 319–320.
- Konn, C., Charlou, J. L., Donval, J. P., & Holm, N. G. (2012). Characterisation of dissolved organic compounds in hydrothermal fluids by stir bar sorptive extraction - gas chromatography - mass spectrometry. Case study: the Rainbow field (36°N, Mid-Atlantic Ridge). *Geochemical Transactions*, *13*(1), 1–19.
- Konn, C., Charlou, J. L., Holm, N. G., & Mousis, O. (2015). The production of methane, hydrogen, and organic compounds in ultramafic-hosted hydrothermal vents of the Mid-Atlantic Ridge. *Astrobiology*, *15*(5), 381–399.
- Koschinsky, A., Garbe-Schönberg, D., Sander, S. G., Schmidt, K., Gennerich, H. H., & Strauss, H. (2008). Hydrothermal venting at pressure-temperature conditions above the critical point of seawater, 5°S on the Mid-Atlantic Ridge. *Geology*, *36*(8), 615–618.
- Kosmulski, M. (2009). pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, *337*(2), 439–448.
- Krznarić, D., Helz, G. R., Bura-Nakić, E., & Jurašin, D. (2008). Accumulation mechanism for metal chalcogenide nanoparticles at Hg⁰ electrodes: Copper sulfide example. *Analytical Chemistry*, *80*(3), 742–749.
- Krznarić, D., Helz, G. R., & Ciglencečki, I. (2006). Prospect of determining copper sulfide nanoparticles by voltammetry: A potential artifact in supersaturated solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *590*(2), 207–214.
- Laglera, L. M., & van den Berg, C. M. G. (2003). Copper complexation by thiol compounds in estuarine waters. *Marine Chemistry*, *82*(1), 71–89.

- Lam, P. J., & Bishop, J. K. B. (2008). The continental margin is a key source of iron to the HNLC North Pacific Ocean. *Geophysical Research Letters*, 35(7), 1–5.
- Lang, S. Q., Butterfield, D. A., Lilley, M. D., Paul Johnson, H., & Hedges, J. I. (2006). Dissolved organic carbon in ridge-axis and ridge-flank hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(15), 3830–3842.
- Langmuir, C., Fornari, D., Colodner, D., Charlou, J. L., Costa, I., Desbruyeres, D., Desonie, D., Emerson, T., Fiala-Medioni, A., & Fouquet, Y. (1993). Geological setting and characteristics of the Lucky Strike vent field at 37°17'N on the Mid-Atlantic Ridge. *Eos Trans. AGU*, 74, 99.
- Langmuir, C., Humphris, S., Fornari, D., Van Dover, C., Von Damm, K. L., Tivey, M. K., Colodner, D., Charlou, J. L., Desonie, D., Wilson, C., Fouquet, Y., Klinkhammer, G., & Bougault, H. (1997). Hydrothermal vents near a mantle hot spot: the Lucky Strike vent field at 37°N on the Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 148(1), 69–91.
- Le Bris, N., Sarradin, P. M., Birot, D., & Alayse-Danet, A. M. (2000). A new chemical analyzer for in situ measurement of nitrate and total sulfide over hydrothermal vent biological communities. *Marine Chemistry*, 72(1), 1–15.
- Le Bris, N., Sarradin, P. M., & Caprais, J. C. (2003). Contrasted sulphide chemistries in the environment of 13°N EPR vent fauna. *Deep Sea Research I*, 50(6), 737–747.
- Le Gall, A. C., & van den Berg, C. M. G. (1993). Cathodic stripping voltammetry of glutathione in natural waters. *Analyst*, 118(11), 1411–1415.
- Leal, M. F. C., & van den Berg, C. M. G. (1998). Evidence for strong copper(I) complexation by organic ligands in seawater. *Aquatic Geochemistry*, 4(1), 49–75.
- Leleu, T. (2017). Variabilité spatio-temporelle de la composition des fluides hydrothermaux (Observatoire Fond de Mer EMSO-Açores, Lucky Strike): Traçage de la circulation hydrothermale et quantification des flux chimiques associés. *PhD thesis, Université de Toulouse, Toulouse, France*.
- Leleu, T., Chavagnac, V., Cannat, M., Fontaine, F. J., Ceuleneer, G., & Castillo, A. (submitted). Spatial variations in vent chemistry at the Lucky Strike hydrothermal field, Mid Atlantic Ridge (37°N): Implications for seafloor flow geometry. *Submitted to Geochimica et Cosmochimica (Ref: GCA-D-16-00566)*.
- Li, M., Toner, B. M., Baker, B. J., Breier, J. A., Sheik, C. S., & Dick, G. J. (2014). Microbial iron uptake as a mechanism for dispersing iron from deep-sea hydrothermal vents. *Nature communications*, 5, 1–8.
- Libes, S. M. (2009). *Introduction to Marine Biogeochemistry* (Academic Press.).
- Lilley, M. D., Feely, R. A., & Trefry, J. H. (1995). Chemical and biochemical transformations in hydrothermal plumes. *Seafloor hydrothermal systems: physical, chemical, biological, and geological interactions, Geophysical Monograph Series*, 91, 369–391.
- Lister, C. R. B. (1972). On the thermal balance of a mid-ocean ridge. *Geophysical Journal International*, 26(5), 515–535.
- Loaëc, M., Olier, R., & Guezennec, J. (1998). Chelating properties of bacterial exopolysaccharides from deep-sea hydrothermal vents. *Carbohydrate Polymers*, 35(1), 65–70.
- Lohan, M. C., Crawford, D. W., Purdie, D. A., & Statham, P. J. (2005). Iron and zinc enrichments in the northeastern subarctic Pacific: Ligand production and zinc availability in response to phytoplankton growth. *Limnology and Oceanography*, 50(5), 1427–1437.
- Lonsdale, P. (1977). Clustering of suspension-feeding macrobenthos near abyssal hydrothermal vents at oceanic spreading centers. *Deep Sea Research*, 24(9), 857–853.

- Lonsdale, P., & Becker, K. (1985). Hydrothermal plumes, hot springs, and conductive heat flow in the Southern Trough of Guaymas Basin. *Earth and Planetary Science Letters*, 73(2), 211–225.
- Louis, Y., Cmok, P., Omanović, D., Garnier, C., Lenoble, V., Mounier, S., & Pižeta, I. (2008). Speciation of trace metals in natural waters: The influence of an adsorbed layer of natural organic matter (NOM) on voltammetric behaviour of copper. *Analytica Chimica Acta*, 606(1), 37–44.
- Lowell, R. P., Crowell, B. W., Lewis, K. C., & Liu, L. (2008). Modeling multiphase, multicomponent processes at oceanic spreading centers. *Geophysical Monograph Series*, 178, 15–44.
- Lowell, R. P., & Yao, Y. (2002). Anhydrite precipitation and the extent of hydrothermal recharge zones at ocean ridge crests. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 107(B9), 1–9.
- Lupton, J. E., & Craig, H. (1981). A major helium-3 source at 15°S on the East Pacific Rise. *Science*, 214(4516), 13–18.
- Lupton, J. E., Weiss, R. F., & Craig, H. (1977). Mantle helium in hydrothermal plumes in the Galapagos Rift. *Nature*, 267(5612), 603–604.
- Luther, G. W., Rozan, T. F., Taillefert, M., Nuzzio, D. B., Di Meo, C., Shank, T. M., Lutz, R. A., & Cary, S. C. (2001). Chemical speciation drives hydrothermal vent ecology. *Nature*, 410(6830), 813–816.
- Luther, G. W., & Tsamakis, E. (1989). Concentration and form of dissolved sulfide in the oxic water column of the ocean. *Marine Chemistry*, 27(3), 165–177.
- Mandernack, K. W., & Tebo, B. M. (1993). Manganese scavenging and oxidation at hydrothermal vents and in vent plumes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(16), 3907–3923.
- Mann, E. L., Ahlgren, N., Moffett, J. W., & Chisholm, S. W. (2002). Copper toxicity and cyanobacteria ecology in the Sargasso Sea. *Limnology and Oceanography*, 47(4), 976–988.
- Marie, L. (2016). Composition, transfert et dynamique de la matière organique dissoute (MOD) dans les eaux fluviales et estuariennes: Impact des activités agricoles. *PhD thesis, Université de Bretagne Occidentale, Brest, France*.
- Martin, J. H., Coale, K. H., Johnson, K. S., Fitzwater, S. E., Gordon, R. M., Tanner, S. J., Hunter, C. N., Elrod, V. A., Nowicki, J. L., Coley, T. L., Barber, R. T., Lindley, S., Watson, A. J., Van Scoy, K., Law, C. S., Liddicoat, M. I., Ling, R., Stanton, T., Stockel, J., Collins, C., Anderson, A., Bidigare, R., Ondrusek, M., Latasa, M., Millero, F. J., Lee, K., Yao, W., Zhang, J. Z., Friederich, G., Sakamoto, C., Chavez, F., Buck, K., Kolber, Z., Green, R., Falkowski, P., Chisholm, S. W., Hoge, F., Swift, R., Yungel, J., Turner, S., Nightingale, P., Hatton, A., Liss, P., & Tindale, N. W. (1994). Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean. *Nature*, 371(6493), 123–129.
- Massoth, G. J., Baker, E. T., Feely, R. A., Lupton, J. E., Collier, R. W., Gendron, J. F., Roe, K. K., Maenner, S. M., & Resing, J. A. (1998). Manganese and iron in hydrothermal plumes resulting from the 1996 Gorda Ridge Event. *Deep Sea Research II*, 45(12), 2683–2712.
- McCollom, T. M., Seewald, J. S., & German, C. R. (2015). Investigation of extractable organic compounds in deep-sea hydrothermal vent fluids along the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 156, 122–144.
- McDuff, R. E., & Edmond, J. M. (1982). On the fate of sulfate during hydrothermal circulation at mid-ocean ridges. *Earth and Planetary Science Letters*, 57(1), 117–132.

- Metz, S., & Trefry, J. H. (2000). Chemical and mineralogical influences on concentrations of trace metals in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(13), 2267–2279.
- Milanović, I., Krznarić, D., Bura-Nakić, E., & Ciglencečki, I. (2013). Deposition and dissolution of metal sulfide layers at the Hg electrode surface in seawater electrolyte conditions. *Environmental Chemistry*, 11(2), 167–172.
- Millero, F. J., Sotolongo, S., & Izaguirre, M. (1987). The oxidation kinetics of Fe(II) in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(4), 793–801.
- Mills, R. A., Teagle, D. A. H., & Tivey, M. K. (1998). *Fluid mixing and anhydrite precipitation within the TAG mound* (Vol. 158). Presentation made at the Proceedings of the ocean drilling program: Scientific results, The Program, 119.
- Mittelstaedt, E., Escartín, J., Gracias, N., Olive, J. A., Barreyre, T., Davaille, A., Cannat, M., & Garcia, R. (2012). Quantifying diffuse and discrete venting at the Tour Eiffel vent site, Lucky Strike hydrothermal field. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(4), 1–18.
- Mottl, M. J., & McConachy, T. F. (1990). Chemical processes in buoyant hydrothermal plumes on the East Pacific Rise near 21°N. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(7), 1911–1927.
- Mountain, B. W., & Seward, T. M. (2003). Hydrosulfide/sulfide complexes of copper(I): Experimental confirmation of the stoichiometry and stability of $\text{Cu}(\text{HS})_2^-$ to elevated temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(16), 3005–3014.
- Nakagawa, S., & Takai, K. (2008). Deep-sea vent chemoautotrophs: Diversity, biochemistry and ecological significance. *FEMS microbiology ecology*, 65(1), 1–14.
- 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.
- Ohnemus, D. C., & Lam, P. J. (2015). Cycling of lithogenic marine particles in the US GEOTRACES North Atlantic transect. *Deep Sea Research II*, 116, 283–302.
- Olu, K., Lance, S., Sibuet, M., Henry, P., Fiala-Médioni, A., & Dinert, A. (1997). Cold seep communities as indicators of fluid expulsion patterns through mud volcanoes seaward of the Barbados accretionary prism. *Deep Sea Research I*, 44(5), 811–841.
- Omanović, D., & Branica, M. (1998). Automation of voltammetric measurements by polarographic analyser PAR 384B. *Croatica chemica acta*, 71(2), 421–433.
- Omanović, D., Garnier, C., Louis, Y., Lenoble, V., Mounier, S., & Pižeta, I. (2010). Significance of data treatment and experimental setup on the determination of copper complexing parameters by anodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 664(2), 136–143.
- Omanović, D., Garnier, C., & Pižeta, I. (2015). ProMCC: An all-in-one tool for trace metal complexation studies. *Marine Chemistry*, 173, 25–39.
- Omanović, D., Kwokal, Z., Goodwin, A., Lawrence, A., Banks, C. E., Compton, R. G., & Komorsky-Lovrić, S. (2006). Trace metal detection in Sibenik Bay, Croatia: Cadmium, lead and copper with anodic stripping voltammetry and manganese via sonoelectrochemistry. A case study. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 3(2), 128–139.
- Ondréas, H., Cannat, M., Fouquet, Y., Normand, A., Sarradin, P. M., & Sarrazin, J. (2009). Recent volcanic events and the distribution of hydrothermal venting at the Lucky Strike hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10(2), 1–18.

- Pearce, J. A., & Stern, R. J. (2006). Origin of back-arc basin magmas: Trace element and isotope perspectives. *Back-Arc Spreading Systems: Geological, Biological, Chemical, and Physical Interactions, Geophysical Monograph Series, 166*, 63–86.
- Perez, F. (2012). Production d'hydrogène par la serpentinisation des roches mantelliques : Apport de la modélisation à la compréhension des processus physiques et géochimiques. *PhD thesis, Université de Bretagne Occidentale, Brest, France*.
- Pérez-Almeida, N., González-Dávila, M., Magdalena Santana-Casiano, J., González, A. G., & Suárez de Tangil, M. (2013). Oxidation of Cu(I) in seawater at low oxygen concentrations. *Environmental Science & Technology, 47*(3), 1239–1247.
- Pester, N. J., Ding, K., & Seyfried, W. E. (2014). Magmatic eruptions and iron volatility in deep-sea hydrothermal fluids. *Geology, 42*(3), 255–258.
- Pester, N. J., Ding, K., & Seyfried, W. E. (2015). Vapor–liquid partitioning of alkaline earth and transition metals in NaCl-dominated hydrothermal fluids: An experimental study from 360 to 465°C, near-critical to halite saturated conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 168*, 111–132.
- Pester, N. J., Reeves, E. P., Rough, M. E., Ding, K., Seewald, J. S., & Seyfried, W. E. (2012). Subseafloor phase equilibria in high-temperature hydrothermal fluids of the Lucky Strike Seamount (Mid-Atlantic Ridge, 37°17'N). *Geochimica et Cosmochimica Acta, 90*, 303–322.
- Petersen, J. M., Zielinski, F. U., Pape, T., Seifert, R., Moraru, C., Amann, R., Hourdez, S., Girguis, P. R., Wankel, S. D., Barbe, V., Pelletier, E., Fink, D., Borowski, C., Bach, W., & Dubilier, N. (2011). Hydrogen is an energy source for hydrothermal vent symbioses. *Nature, 476*(7359), 176–180.
- Pižeta, I., Omanović, D., & Branica, M. (1999). The influence of data treatment on the interpretation of experimental results in voltammetry. *Analytica Chimica Acta, 401*(1–2), 163–172.
- Pižeta, I., Sander, S. G., Hudson, R. J. M., Omanović, D., Baars, O., Barbeau, K. A., Buck, K. N., Bundy, R. M., Carrasco, G., Croot, P. L., Garnier, C., Gerringa, L. J. A., Gledhill, M., Hirose, K., Kondo, Y., Laglera, L. M., Nuester, J., Rijkenberg, M. J. A., Takeda, S., Twining, B. S., & Wells, M. (2015). Interpretation of complexometric titration data: An intercomparison of methods for estimating models of trace metal complexation by natural organic ligands. *Marine Chemistry, 173*, 3–24.
- 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*(5), 367–388.
- Powell, Z. D. (2014). Voltammetric studies on the stabilisation of dissolved copper in hydrothermal vent fluids. *PhD thesis, University of Otago, Dunedin, New Zealand*.
- Preston, C. M., Harris, A., Ryan, J. P., Roman, B., Marin, R., Jensen, S., Everlove, C., Birch, J., Dzenitis, J. M., Pargett, D., Adachi, M., Turk, K., Zehr, J. P., & Scholin, C. A. (2011). Underwater application of quantitative PCR on an ocean mooring. *PLoS one, 6*(8), e22522.
- Radford-Knoery, J., Charlou, J. L., Donval, J. P., Aballéa, M., Fouquet, Y., & Ondréas, H. (1998). Distribution of dissolved sulfide, methane, and manganese near the seafloor at the Lucky Strike (37°17'N) and Menez Gwen (37°50'N) hydrothermal vent sites on the Mid-Atlantic Ridge. *Deep Sea Research I, 45*(2), 367–386.
- Reeves, E. P., McDermott, J. M., & Seewald, J. S. (2014). The origin of methanethiol in midocean ridge hydrothermal fluids. *Proceedings of the National Academy of Sciences, 111*(15), 5474–5479.

- Resing, J. A., Sedwick, P. N., German, C. R., Jenkins, W. J., Moffett, J. W., Sohst, B. M., & Tagliabue, A. (2015). Basin-scale transport of hydrothermal dissolved metals across the South Pacific Ocean. *Nature*, *523*(7559), 200–203.
- Rickard, D. (1997). Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The rate equation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *61*(1), 115–134.
- Riso, R. D., Le Corre, P., & Chaumery, C. J. (1997). Rapid and simultaneous analysis of trace metals (Cu, Pb and Cd) in seawater by potentiometric stripping analysis. *Analytica Chimica Acta*, *351*(1), 83–89.
- Rona, P. A., & Trivett, D. A. (1992). Discrete and diffuse heat transfer at Ashes vent field, Axial Volcano, Juan de Fuca Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, *109*(1), 57–71.
- Roshan, S., Wu, J., & Jenkins, W. J. (2016). Long-range transport of hydrothermal dissolved Zn in the tropical South Pacific. *Marine Chemistry*, *183*, 25–32.
- Rouxel, O., Toner, B. M., Manganini, S. J., & German, C. R. (2016). Geochemistry and iron isotope systematics of hydrothermal plume fall-out at East Pacific Rise 9°50'N. *Chemical Geology*, *441*, 212–234.
- Rozan, T. F., Benoit, G., & Luther, G. W. (1999). Measuring metal sulfide complexes in oxic river waters with square wave voltammetry. *Environmental Science & Technology*, *33*(17), 3021–3026.
- Rozan, T. F., Lassman, M. E., Ridge, D. P., & Luther, G. W. (2000a). Evidence for iron, copper and zinc complexation as multinuclear sulphide clusters in oxic rivers. *Nature*, *406*(6798), 879–882.
- Rozan, T. F., Theberge, S. M., & Luther, G. (2000b). Quantifying elemental sulfur (S⁰), bisulfide (HS⁻) and polysulfides (S_x²⁻) using a voltammetric method. *Analytica Chimica Acta*, *415*(1–2), 175–184.
- Rudnicki, M. D., & Elderfield, H. (1993). A chemical model of the buoyant and neutrally buoyant plume above the TAG vent field, 26°N, Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *57*(13), 2939–2957.
- 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*(5), 901–910.
- Ružić, I. (1982). Theoretical aspects of the direct titration of natural waters and its information yield for trace metal speciation. *Analytica Chimica Acta*, *140*(1), 99–113.
- 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 Geoscience*, *6*(9), 775–779.
- Sander, S. G., Hunter, K. A., Harms, H., & Wells, M. (2011). Numerical approach to speciation and estimation of parameters used in modeling trace metal bioavailability. *Environmental science & technology*, *45*(15), 6388–6395.
- Sander, S. G., & Koschinsky, A. (2011). Metal flux from hydrothermal vents increased by organic complexation. *Nature Geoscience*, *4*(3), 145–150.
- Sander, S. G., Koschinsky, A., Massoth, G., Stott, M., & Hunter, K. A. (2007). Organic complexation of copper in deep-sea hydrothermal vent systems. *Environmental Chemistry*, *4*(2), 81–89.
- Sands, C. M., Connelly, D. P., Statham, P. J., & German, C. R. (2012). Size fractionation of trace metals in the Edmond hydrothermal plume, Central Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, *319–320*, 15–22.
- Sarradin, P. M., Lannuzel, D., Waeles, M., Crassous, P., Le Bris, N., Caprais, J. C., Fouquet, Y., Fabri, M. C., & Riso, R. (2008). Dissolved and particulate metals (Fe, Zn, Cu, Cd,

- Pb) in two habitats from an active hydrothermal field on the EPR at 13°N. *Science of The Total Environment*, 392(1), 119–129.
- Sarradin, P. M., Le Bris, N., Le Gall, C., & Rodier, P. (2005). Fe analysis by the ferrozine method: Adaptation to FIA towards in situ analysis in hydrothermal environment. *Talanta*, 66(5), 1131–1138.
- Sarradin, P. M., Sarrazin, J., Allais, A. G., Almeida, D., V., B., Boetius, A., Buffier, E., Coiras, E., Colaco, A., Cormack, A., Dentrecolas, S., Desbruyeres, D., Dorval, P., du Buf, H., Dupont, J., Godfroy, A., Gouillou, M., Gronemann, J., Hamel, G., Hamon, M., Hoge, U., Lane, D., Le Gall, C., Leroux, D., Legrand, J., Leon, P., Leveque, J. P., Masson, M., Olu, K., Pascoal, A., Sauter, E., Sanfilippo, L., Savino, E., Sebastiao, L., Santos, R. S., Shillito, B., Simeoni, P., Schultz, A., Sudreau, J. P., Taylor, P., Vuillemin, R., Waldmann, C., Wenzhöfer, F., & Zal, F. (2007). EXtreme ecosystem studies in the deep OCEan: Technological developments. *Ieee*, 1–3.
- Sarradin, P. M., Waeles, M., Bernagout, S., Le Gall, C., Sarrazin, J., & Riso, R. (2009). Speciation of dissolved copper within an active hydrothermal edifice on the Lucky Strike vent field (MAR, 37°N). *Science of The Total Environment*, 407(2), 869–878.
- Scatchard, G. (1949). The attractions of proteins for small molecules and ions. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 51(4), 660–672.
- Schalk, I. J., Hannauer, M., & Braud, A. (2011). New roles for bacterial siderophores in metal transport and tolerance. *Environmental Microbiology*, 13(11), 2844–2854.
- Schmidt, C., Vuillemin, R., Le Gall, C., Gaill, F., & Le Bris, N. (2008). Geochemical energy sources for microbial primary production in the environment of hydrothermal vent shrimps. *Marine Chemistry*, 108(1), 18–31.
- Schmidt, K., Koschinsky, A., Garbe-Schönberg, D., de Carvalho, L. M., & Seifert, R. (2007). Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and spatial investigation. *Chemical Geology*, 242(1), 1–21.
- Schoonen, M. A. A., & Barnes, H. L. (1991). Mechanisms of pyrite and marcasite formation from solution: III. Hydrothermal processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(12), 3491–3504.
- Schulte, M. D., & Rogers, K. L. (2004). Thiols in hydrothermal solution: standard partial molal properties and their role in the organic geochemistry of hydrothermal environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(5), 1087–1097.
- 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(1), 63–76.
- Seyfried, W. E., & Ding, K. (1993). The effect of redox on the relative solubilities of copper and iron in Cl-bearing aqueous fluids at elevated temperatures and pressures: An experimental study with application to seafloor hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(9), 1905–1917.
- Seyfried, W. E., & Ding, K. (1995). Phase equilibria in seafloor hydrothermal systems: A review of the role of redox, temperature, pH and dissolved Cl on the chemistry of hot spring fluids at Mid-Ocean Ridges. In *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions* (Vol. 91). American Geophysical Union, 248–272.
- Shank, T. M., Fornari, D. J., Von Damm, K. L., Lilley, M. D., Haymon, R. M., & Lutz, R. A. (1998). Temporal and spatial patterns of biological community development at nascent

- deep-sea hydrothermal vents (9°50'N, East Pacific Rise). *Deep Sea Research II*, 45(1–3), 465–515.
- Sibuet, M., & Olu-Le Roy, K. (2003). Cold seep communities on continental margins: Structure and quantitative distribution relative to geological and fluid venting patterns. In *Ocean Margin Systems*. Springer Berlin Heidelberg, 235–251.
- Simpson, S. L., Apte, S. C., & Batley, G. E. (1998). Sample storage artifacts affecting the measurement of dissolved copper in sulfidic waters. *Analytical Chemistry*, 70(19), 4202–4205.
- Singh, S. C., Crawford, W. C., Carton, H., Seher, T., Combier, V., Cannat, M., Canales, J. P., Düsünür, D., Escartin, J., & Miranda, J. M. (2006). Discovery of a magma chamber and faults beneath a Mid-Atlantic Ridge hydrothermal field. *Nature*, 442(7106), 1029–1032.
- Smith, D. K., Tivey, M. A., Schouten, H., & Cann, J. R. (1999). Locating the spreading axis along 80 km of the Mid-Atlantic Ridge south of the Atlantis Transform. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 104(B4), 7599–7612.
- Statham, P. J., German, C. R., & Connelly, D. P. (2005). Iron (II) distribution and oxidation kinetics in hydrothermal plumes at the Kairei and Edmond vent sites, Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 236(3–4), 588–596.
- Stein, C. A., & Stein, S. (1994). Constraints on hydrothermal heat flux through the oceanic lithosphere from global heat flow. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 99(B2), 3081–3095.
- Superville, P. J., Pižeta, I., Omanović, D., & Billon, G. (2013). Identification and on-line monitoring of reduced sulphur species (RSS) by voltammetry in oxic waters. *Talanta*, 112, 55–62.
- Sverjensky, D. A. (2005). Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: revisions for 1: 1 (M+ L-) electrolytes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(2), 225–257.
- Tagliabue, A. (2014). More to hydrothermal iron input than meets the eye. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(47), 16641–16642.
- 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 Geoscience*, 3(4), 252–256.
- Tait, T. N., Cooper, C. A., McGeer, J. C., Wood, C. M., & Smith, D. S. (2016). Influence of dissolved organic matter (DOM) source on copper speciation and toxicity to *Brachionus plicatilis*. *Environmental Chemistry*, 13(3), 496–506.
- Takai, K., & Nakamura, K. (2011). Archaeal diversity and community development in deep-sea hydrothermal vents. *Current Opinion in Microbiology*, 14(3), 282–291.
- Taylor, C. D., Doherty, K. W., Molyneaux, S. J., Morrison, A. T., Billings, J. D., Engstrom, I. B., Pfitsch, D. W., & Honjo, S. (2006). Autonomous Microbial Sampler (AMS), a device for the uncontaminated collection of multiple microbial samples from submarine hydrothermal vents and other aquatic environments. *Deep Sea Research I*, 53(5), 894–916.
- Tivey, M. K. (2007). Generation of seafloor hydrothermal vent fluids and associated mineral deposits. *Oceanography*, 20(1), 50–65.
- Toner, B. M., Fakra, S. C., Manganini, S. J., Santelli, C. M., Marcus, M. A., Moffett, J. W., Rouxel, O., German, C. R., & Edwards, K. J. (2009). Preservation of iron(II) by carbon-rich matrices in a hydrothermal plume. *Nature Geoscience*, 2(3), 197–201.
- Toner, B. M., Marcus, M. A., Edwards, K. J., Rouxel, O., & German, C. R. (2012). Measuring the form of iron in hydrothermal plume particles. *Oceanography*, 25(1), 209–212.

- Toner, B. M., Rouxel, O. J., Santelli, C. M., Bach, W., & Edwards, K. J. (2016). Iron transformation pathways and redox micro-environments in seafloor sulfide-mineral deposits: Spatially resolved Fe XAS and $\delta(57/54)\text{Fe}$ observations. *Frontiers in Microbiology*, 7, 648.
- Trocine, R. P., & Trefry, J. H. (1988). Distribution and chemistry of suspended particles from an active hydrothermal vent site on the Mid-Atlantic Ridge at 26°N. *Earth and Planetary Science Letters*, 88(1–2), 1–15.
- Truitt, R. E., & Weber, J. H. (1979). Trace metal ion filtration at pH 5 and 7. *Analytical Chemistry*, 51(12), 2057–2059.
- Turner, D., Achterberg, E. P., Chen, C.-T. A., Clegg, S., Hatje, V., Maldonado, M., Sander, S. G., van den Berg, C. M. G., & Wells, M. (2016). Towards a quality-controlled and accessible Pitzer model for seawater and related systems. *Frontiers in Marine Science*, 3, 1–21.
- Turner, D. R., Whitfield, M., & Dickson, A. G. (1981). The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and sea water at 25°C and 1 atm pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(6), 855–881.
- Ussler, W., Preston, C., Tavormina, P., Pargett, D., Jensen, S., Roman, B., Marin, R., Shah, S. R., Girguis, P. R., Birch, J. M., Orphan, V., & Scholin, C. (2013). Autonomous application of quantitative PCR in the deep-sea: in situ surveys of aerobic methanotrophs using the Deep-Sea Environmental Sample Processor. *Environmental Science & Technology*, 47(16), 9339–9346.
- van den Berg, C. M. G. (1982). Determination of copper complexation with natural organic ligands in seawater by equilibration with MnO_2 I. Theory. *Marine Chemistry*, 11(4), 307–322.
- van den Berg, C. M. G. (1984). Organic and inorganic speciation of copper in the Irish Sea. *Marine Chemistry*, 14(3), 201–212.
- van den Berg, C. M. G. (1989). Adsorptive cathodic stripping voltammetry of trace elements in sea water. *Analyst*, 114, 1527–1530.
- van den Berg, C. M. G., Merks, A. G. A., & Duursma, E. K. (1987). Organic complexation and its control of the dissolved concentrations of copper and zinc in the Scheldt estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 24(6), 785–797.
- van Leeuwen, H. P., Buffle, J., Duval, J. F. L., & Town, R. M. (2013). Understanding the extraordinary ionic reactivity of aqueous nanoparticles. *Langmuir*, 29(33), 10297–10302.
- Veirs, S. R., McDuff, R. E., & Stahr, F. R. (2006). Magnitude and variance of near-bottom horizontal heat flux at the Main Endeavour hydrothermal vent field. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(2), 1–16.
- Von Damm, K. L., Buttermore, L. G., Oosting, S. E., Bray, A. M., Fornari, D. J., Lilley, M. D., & Shanks, W. C. (1997). Direct observation of the evolution of a seafloor “black smoker” from vapor to brine. *Earth and Planetary Science Letters*, 149(1–4), 101–111.
- Von Damm, K. L., Edmond, J. M., Grant, B., Measures, C. I., Walden, B., & Weiss, R. F. (1985). Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21°N, East Pacific Rise. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(11), 2197–2220.
- Von Damm, K. L., & Lilley, M. D. (2004). Diffuse flow hydrothermal fluids from 9°50'N East Pacific Rise: Origin, evolution and biogeochemical controls. *The Subseafloor Biosphere at Mid-Ocean Ridges, Geophysical Monograph Series*, 144, 245–268.
- Von Damm, K. L., Oosting, S. E., Kozlowski, R., Buttermore, L. G., Colodner, D. C., Edmonds, H. N., Edmond, J. M., & Grebmeier, J. M. (1995). Evolution of East Pacific Rise hydrothermal vent fluids following a volcanic eruption. *Nature*, 375, 47–50.

- Vong, L. (2008). Spéciation chimique du fer dans l'océan: Les complexes fer-porphyrines, méthodes de détection et mécanismes de production. *PhD thesis, Université de la Méditerranée - Aix-Marseille II, Marseille, France.*
- Vong, L., Laës, A., & Blain, S. (2007). Determination of iron–porphyrin-like complexes at nanomolar levels in seawater. *Analytica Chimica Acta*, 588(2), 237–244.
- Vuillemin, R., Le Roux, D., Dorval, P., Bucas, K., Sudreau, J. P., Hamon, M., Le Gall, C., & Sarradin, P. M. (2009). CHEMINI: A new in situ CHEMical MINIaturized analyzer. *Deep Sea Research I*, 56(8), 1391–1399.
- Waeles, M., Cotte, L., Pernet-Coudrier, B., Chavagnac, V., Cathalot, C., Leleu, T., Laës-Huon, A., Perhirin, A., Riso, R. D., & Sarradin, P.-M. (2017). On the early fate of hydrothermal iron at deep-sea vents: A reassessment after in-situ filtration. *Geophysical Research Letters*, 1–8.
- Waeles, M., Tanguy, V., Lespes, G., & Riso, R. D. (2008). Behaviour of colloidal trace metals (Cu, Pb and Cd) in estuarine waters: An approach using frontal ultrafiltration (UF) and stripping chronopotentiometric methods (SCP). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 80(4), 538–544.
- Walsh, M. J., & Ahner, B. A. (2013). Determination of stability constants of Cu(I), Cd(II) & Zn(II) complexes with thiols using fluorescent probes. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 128, 112–123.
- Wang, F., Tessier, A., & Buffle, J. (1998). Voltammetric determination of elemental sulfur in pore waters. *Limnology and oceanography*, 43(6), 1353–1361.
- Wang, H., Yang, Q., Ji, F., Lilley, M. D., & Zhou, H. (2012). The geochemical characteristics and Fe(II) oxidation kinetics of hydrothermal plumes at the Southwest Indian Ridge. *Marine Chemistry*, 134–135, 29–35.
- Wang, J. (2006). *Analytical electrochemistry*. John Wiley & Sons.
- Wells, M., Buck, K. N., & Sander, S. G. (2013). New approach to analysis of voltammetric ligand titration data improves understanding of metal speciation in natural waters. *Limnology and Oceanography: Methods*, 11, 450–465.
- Whitby, H., & van den Berg, C. M. G. (2015). Evidence for copper-binding humic substances in seawater. *Marine Chemistry*, 173, 282–290.
- White, R. S., McKenzie, D., & O’Nions, R. K. (1992). Oceanic crustal thickness from seismic measurements and rare earth element inversions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 97(B13), 19683–19715.
- Wilcock, W. S. D., & Fisher, A. T. (2004). Geophysical constraints on the subseafloor environment near mid-ocean ridges. *The Subseafloor Biosphere at Mid-Ocean Ridges, Geophysical Monograph Series*, 188, 51–74.
- Wilson, C., Charlou, J. L., Ludford, E., Klinkhammer, G., Chin, C., Bougault, H., German, C. R., Speer, K., & Palmer, M. (1996). Hydrothermal anomalies in the Lucky Strike segment on the Mid-Atlantic Ridge (37°17' N). *Earth and planetary science letters*, 142(3–4), 467–477.
- Wörner, U., & Zimmermann-Timm, H. (2000). *Beggiatoa leptomitiformis* — a filamentous sulfur-oxidizing bacterium colonizing laboratory-made aggregates. *Limnologia*, 30(2), 215–221.
- Wu, J., Wells, M. L., & Rember, R. (2011). Dissolved iron anomaly in the deep tropical–subtropical Pacific: Evidence for long-range transport of hydrothermal iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(2), 460–468.
- Yafa, C., & Farmer, J. G. (2006). A comparative study of acid-extractable and total digestion methods for the determination of inorganic elements in peat material by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 557(1–2), 296–303.

- Yeats, P. A., Dalziel, J. A., & Moran, S. B. (1992). A comparison of dissolved and particulate Mn and Al distributions in the Western North-Atlantic. *Oceanologica acta*, 15(6), 609–619.
- Yücel, M., Gartman, A., Chan, C. S., & Luther, G. W. (2011). Hydrothermal vents as a kinetically stable source of iron-sulphide-bearing nanoparticles to the ocean. *Nature Geoscience*, 4(6), 367–371.
- Zhang, J. Z., & Millero, F. J. (1994). Investigation of metal sulfide complexes in sea water using cathodic stripping square wave voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 284(3), 497–504.

Devenir des éléments métalliques en milieu hydrothermal profond : partition dissous-particulaire effective et spéciation dans le mélange fluide hydrothermal-eau de mer précoce

Résumé

Quarante ans après la découverte de la circulation hydrothermale profonde, les processus chimiques se produisant dans le mélange entre le fluide hydrothermal et l'eau de mer restent mal contraints. Ce travail de thèse, dont l'originalité repose sur l'utilisation systématique de la filtration *in situ*, présente le partitionnement effectif des éléments métalliques majeurs (principalement Fe, Cu, Zn, Ba et Ca) entre les phases dissoutes (< 0,45 µm) et particulaire (> 0,45 µm) dans le mélange précoce-intermédiaire de plusieurs fumeurs du champ hydrothermal Lucky Strike (37°N, MAR). Le comportement et la spéciation du Cu dans la fraction dissoute sont ensuite explorés plus en détail par le biais de compétitions de ligands et de mesures voltamétriques. Nos résultats démontrent en premier lieu l'importance de la filtration *in situ* pour s'affranchir des biais induits par le prolongement des réactions de précipitation ou de redissolution pouvant se produire lors de la remontée des échantillons. L'examen des fluides collectés à différentes reprises et sur une large panoplie de fumeurs (240 échantillons) démontre une variabilité spatiale des signatures chimiques le long de l'axe est-ouest du champ hydrothermal. Parmi les métaux étudiés, Fe, Ca et Ba sont principalement mesurés sous forme dissoute tandis que Cu et Zn sont majoritairement particulaires. Dans le mélange initial (50–150°C, dMn > 50 µM), le pool de particules est dominé par de la sphalérite (ou wurtzite) et de la chalcopirite, avec généralement moins de pyrite. Dans cette zone, les changements chimiques semblent cinétiquement limités et les fluides échantillonnés présentent une signature chimique proche de celle du fluide pur. Cependant, à mesure que le fluide hydrothermal se mélange à l'eau de mer (4–50°C, dMn < 50 µm), le partitionnement de certains métaux alcalins et alcalinoterreux (Ca, Ba, Mg et Sr) entre les deux phases est profondément affecté par la précipitation de sulfates. Contrairement aux prédictions thermodynamiques, la précipitation d'anhydrite, de barite et potentiellement de caminite est observée dans la partie relativement froide du mélange (4–50°C). L'augmentation importante du pH dans cette zone conduit également à l'initiation de la précipitation d'oxydes de Fe. Enfin, dans la phase dissoute, les ligands du Cu semblent être principalement des sulfures inorganiques issus du fluide hydrothermal.

Mots-clés: Hydrothermal, fumeurs noirs, fumeurs translucides, mélange précoce-intermédiaire, métaux, dissous, particulaire, spéciation du Cu

Fate of metals in deep-sea hydrothermal vents: dissolved-particulate partitioning and speciation in the early mixing between hydrothermal fluid and seawater

Abstract

Forty years after the discovery of deep hydrothermal circulation, chemical processes occurring in the early mixing between hydrothermal vent fluids and deep seawater are still not fully constrained. This thesis, whose the originality lies on the systematic use of *in situ* filtration, report on the partitioning of major metals (mainly Fe, Cu, Zn, Ba and Ca) between the dissolved (< 0.45 µm) and particulate (> 0.45 µm) phases in the early mixing of several black and clear smokers from the Lucky Strike vent field (37°N, MAR). The behavior and the speciation of Cu in the dissolved fraction are then deeper explored by performing ligands competition and voltammetric measurements. Our results first demonstrate the importance of the *in situ* filtration to restrict the bias induced by precipitation reactions or particles redissolution potentially occurring post-sampling. The examination of the fluids collected at several occasions and on a wide range of smokers (240 samples) shows a spatial variability of chemical signatures along the east-west axis of the hydrothermal field. Among metals studied, most of Fe, Ca and Ba are measured as dissolved species whereas Cu and Zn are mainly found as particles. In the initial part of the mixing (50–150°C, dMn > 50 µM), the particulate pool is dominated by sphalerite (or wurtzite) and chalcopyrite, with generally lower amount of pyrite. In this zone, chemical changes seem kinetically limited and fluids collected display a chemical signature close to that of the end-members. However, as the hydrothermal fluid progressively mixes with seawater (4–50°C, dMn < 50 µm), the partitioning of some alkali and alkaline earth metals (Ca, Ba, Mg and Sr) between the two phases is deeply affected by precipitation of sulfates. Unlike thermodynamic predictions, precipitation of anhydrite, barite and potentially caminite is observed in the colder part of the mixing (4–50°C). The large increase of pH in this area also drives the beginning of Fe oxides precipitation. Finally, the dissolved Cu-ligands detected seem to be mainly inorganic sulfides originating from the hydrothermal fluid.

Keywords: Hydrothermal, black smokers, clear smokers, early mixing, metals, dissolved, particulate, Cu-speciation