



Biogéochimie de la matière organique dissoute dans l'Océan Pacifique

Pierre Fourrier

► To cite this version:

Pierre Fourrier. Biogéochimie de la matière organique dissoute dans l'Océan Pacifique. Autre. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2022. Français. NNT : 2022BRES0082 . tel-04064843

HAL Id: tel-04064843

<https://theses.hal.science/tel-04064843v1>

Submitted on 11 Apr 2023

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 DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITÉ
DE BRETAGNE OCCIDENTALE

ÉCOLE DOCTORALE N° 598
Sciences de la Mer et du littoral
Spécialité : Chimie Marine

Par

Pierre FOURRIER

Biogéochimie de la Matière Organique Dissoute dans l'Océan Pacifique

Thèse présentée et soutenue à l'Institut Universitaire Européen de la Mer, Plouzané, le 24 novembre 2022
Unité de recherche : Laboratoire des Sciences de l'Environnement Marin (UMR 6539)

Rapporteurs avant soutenance :

Marie BOYÉ
Directrice de Recherche CNRS
Institut de Physique du Globe de Paris

Gilles VARRAULT
Professeur d'université
Université Paris-Est Créteil
Président du jury

Composition du Jury :

Hannah WHITBY
Maître de Conférences, Université de Liverpool
Examinatrice

Pierre-Marie SARRADIN
Chercheur, IFREMER Brest
Examineur

Ricardo RISO
Professeur d'université, Université de Bretagne Occidentale
Directeur de thèse

Gabriel DULAQUAIS
Maître de conférences, Université de Bretagne Occidentale
Co-directeur de thèse



Remerciements

J'adresse tous mes remerciements à mon directeur de thèse, Ricardo Riso, qui m'a accordé sa confiance, pour le partage de sa rigueur, d'une partie de son expertise dans la recherche en chimie marine et pour sa passion pour le foot.

Je remercie très chaleureusement mon co-directeur de thèse, Gabriel Dulaquais, pour les discussions, tous ses conseils, sa grande patience, sa bienveillance et pour le partage de sa culture scientifique.

Ce travail n'aurait été possible sans les financements accordés par ISblue, École Universitaire de Recherche Interdisciplinaire spécialisée en Sciences et Technologies Marines, et par la Région Bretagne. L'aide financière du programme LEFE (Les Enveloppes Fluides et l'Environnement) Cyber du CNRS a également été essentielle à ce projet.

Je tiens à remercier les rapporteurs, Marie Boyé, Directrice de Recherche CNRS (Institut de Physique du Globe de Paris), Gilles Varrault, Professeur d'Université (Université Paris-Est Créteil) ; et les examinateurs, Hannah Whitby, Lecturer (Université de Liverpool), et Pierre-Marie Sarradin, Chercheur (IFREMER, Brest), de ce manuscrit.

Je remercie les organisateurs et participants aux campagnes GEOTRACES US-GP15 (P.I. Karen Casciotti, Greg Cutter & Phoebe Lam) et TONGA GPpr14 (P.I. Cécile Guieu & Sophie Bonnet).

Un très grand merci

Aux collègues de bureau, Jean-François, Matthieu, Stéphane, Jérémy, Isabelle, Erwan, Thierry, Fred...

Aux doctorants que j'ai côtoyés, Tristan, Corentin, Léo, Manon, Marine...

Aux stagiaires qui sont passés par le B028 ou pas très loin, Lucie, Ambre, Camille, Antoine, Corentin, Clément, Mathis, Etienne...

Aux gestionnaires l'École Doctorale des Sciences de la Mer et du Littoral, en particulier Élisabeth Bondu, Aurélie Claude, Catherine Meur-Ferec, Philippe Pondaven ; à ceux de la formation doctorale, Riwalenn Ruault, Adélie Pomade, Fanny Barbier...

À ceux avec qui j'ai partagé l'expérience SEA-UE DOC en Croatie, Anne, Louis, Laura, Gauthier, Yao, Mickaël, José, Raja...

À tous les membres de l'équipe de recherche CHIBIDO du LEMAR,

Aux co-auteurs des différents articles à comité de lecture et des congrès auxquels nous avons collaboré, Catherine Guigue, Géraldine Sarthou, Hannah Whitby, Philippe Giamarchi, Chloé Tilliette, Cécile Guieu, Gemma Portlock, Pascal Salaun, Caroline Lory, Sophie Bonnet...

Aux membres de mon comité de suivi individuel de thèse Gwénaëlle Chaillou de l'Université du Québec à Rimouski et Stéphane Mounier de l'Institut Méditerranéen d'Océanologie de Toulon,

Au personnel de l'IUEM et du LEMAR, en particulier Gene, Anne-Sophie, Delphine, Rudolph, Erwan, et au personnel et aux étudiants du département Génie Biologique de l'IUT de Brest.

Merci à ma Famille et à mes Amis.

Table des matières

Chapitre I – État des connaissances – La matière organique dissoute en milieu marin : définitions et concepts. Cas de l’Océan Pacifique	31
I.1. Contexte et définitions	33
I.1.1. Introduction	33
I.1.2. Définition opérationnelle de la MOD	36
I.1.3. Caractérisation de la MOD en milieu marin	39
I.1.3.1. Extraction et purification	40
I.1.3.2. Techniques analytiques spécifiques de la MOD	42
I.1.3.3. Techniques analytiques semi-spécifiques de la MOD	46
I.2. La matière organique dissoute marine	48
I.2.1. Distribution océanique du COD	48
I.2.2. Réactivité et composition de la MOD marine	49
I.2.2.1. Fluorescence de la MOD océanique	52
I.2.2.2. Datation (^{14}C) de la MOD océanique	54
I.2.2.3. Composition élémentaire – rapports C/N de la MOD	55
I.2.2.4. Composition isotopique stable ($\delta^{13}\text{C}$) du COD	56
I.2.2.5. Fonctions chimiques du COD	57
I.2.2.6. Continuum taille réactivité et diversité moléculaire	59
I.2.2.7. Sulfurisation de la MOD	61
I.3. Cycle océanique de la MOD	63
I.3.1. Processus de production et sources de MOD	64
I.3.1.1. Production par le phytoplancton	64
I.3.1.2. Dissolution de particules	66
I.3.2. Processus de consommation et puits de MOD	68
I.3.2.1. Consommation biotique de MOD	68
I.3.2.2. Puits abiotique de MOD : photo-transformation	69
I.3.3. Cas particulier des systèmes hydrothermaux	70
I.4. Interactions entre la biogéochimie de la MOD et des métaux : cas des SH et du fer	70
I.5. Dynamique de la MOD dans l’Océan Pacifique	77
I.5.1. Hydrologie générale de l’Océan Pacifique	77

I.5.2. Distribution de la MOD du Pacifique.....	81
I.5.3. Accumulation et export du COD dans l'océan Pacifique.....	82
I.5.4. Le COD dans les eaux profondes du Pacifique.....	83
I.6. Complexation du fer par la MOD dans l'Océan Pacifique.....	84
I.7. Conclusions.....	88
I.8. Objectifs de la thèse.....	90
Chapitre II – Matériel et Méthodes.....	93
II.1. Prélèvements et conditionnement des échantillons.....	95
II.2. Réactifs.....	96
II.3. Méthode d'analyse du carbone organique dissous (COD).....	98
II.3.1. Chromatographie d'exclusion stérique multi-détection.....	98
II.3.1.1. Description des composants du système de CES-mD.....	100
II.3.1.2. Efficacité de l'oxydation des composés azotés et carbonés.....	103
II.3.1.3. Intégration des signaux.....	103
II.3.1.4. Limites de détection, répétabilités et reproductibilités.....	105
II.3.1.5. Étalonnages des détecteurs.....	106
II.3.1.6. Validité de mesures par CES-mD en milieu marin hauturier.....	107
IV. Technique électrochimique à redissolution cathodique suivie par voltampérométrie après adsorption (Ad-CSV).....	111
IV.1. Analyse des SHe totales par la méthode SHe-Mo.....	112
IV.2. Analyse de la fraction complexante du fer par la méthode SHe-Fe.....	113
IV.2.1. Dissolution des oxyhydroxide de fer (FeOX) par les ligands du fer de type humique (L _{FeHS}).....	117
IV.2.2. Compétition entre les ligands naturels de type humiques et l'acide gallique (GA) dans la complexation du fer.....	118
II.2.3. Analyse des composés de type thioacétamide (TA) par Ad-CSV.....	119
II.3. Fluorescence d'émission excitation matricielle (FEEM).....	121
II.3.1. Principe de la méthode.....	122
II.3.2. Fluorophores d'intérêt.....	123
II.3.3. Indices de fluorescence.....	124
II.3.4. Étalonnage de la mesure de fluorescence.....	125
II.4. Conclusions.....	126

Chapitre III – Étude de l’influence du mode de conservation de l’eau de mer pour l’analyse du carbone organique dissous (article publié dans <i>Marine Environmental Research</i>).....	129
III.1. Contexte.....	131
III.2. Conclusions.....	131
Chapitre IV – Caractérisation de la distribution verticale de la taille, de la composition et des propriétés chimiques de la matière organique dissoute dans l’Océan Pacifique (ultra)oligotrophe par une approche multi-analytique (article publié dans <i>Marine Chemistry</i>).....	143
IV.1. Contexte.....	145
IV.2. Conclusions.....	163
Chapitre V – Distribution et propriétés de la matière organique dissoute dans l’Océan Pacifique	165
V.1. Introduction.....	167
V.2. Domaines biogéochimiques et hydrographie de la zone d’étude.....	167
V.2.1. Définition des domaines biogéochimiques.....	167
V.2.2. Masses d’eau et zones de minimums d’oxygène (OMZ).....	172
IV.3. Le COD dans l’Océan Pacifique.....	177
IV.4. Réactivité du COD par l’approche des variations de concentrations.....	178
V.5. Minéralisation bactérienne du COD.....	180
V.6. Fractionnement du COD par domaines biogéochimiques du Pacifique.....	182
V.7. Fractionnement du COD par masses d’eau dans le Pacifique en relation avec l’hydrographie.....	185
V.8. Propriétés du COD de haut poids moléculaire (HPM).....	191
V.8.1. Rapports élémentaires C:N des biopolymères (BP).....	191
V.8.2. Carbone aromatique des biopolymères (BP).....	193
V.9. Propriétés des substances humiques (SH).....	195
V.9.1. Rapports élémentaires C:N des humiques.....	195
V.9.2. Carbone aromatique des substances humiques (SH).....	199
V.9.3. Substances humiques électroactives (SHe).....	200
V.10. Composés soufrés de faibles poids moléculaires (FPM).....	203
V.11. Influences de l’activité hydrothermale sur les propriétés de la MOD de l’Océan Pacifique.....	208

IV.12. Conclusions.....	213
Chapitre VI – Rôle des ligands du fer de type humique dans la biodisponibilité et la stabilisation du fer dissous dans l’Océan Pacifique Sud-Ouest Tropical.....	217
VI.1. Contexte.....	219
VI.2. Conclusions.....	257
Conclusions & Perspectives.....	259
Conclusions.....	261
Perspectives.....	267
Références bibliographiques.....	271
Production scientifique.....	311
Articles à comité de lecture.....	313
Communications orales.....	313
Groupes de travail (ateliers – workshop).....	314

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1. Échelle de tailles (m) de la matière organique particulaire, dissoute et des composés organiques dans les eaux naturelles. Ici, la frontière physique appliquée entre le dissous et le particulaire est de 0,45 μm (adapté de Stemmann & Boss, 2012 ; Stramski et al., 2004 ; Thurman, 1985).....37

Figure I.2. Chromatogramme d'exclusion stérique DCO-DUV-DNO d'une eau de surface (rivière Pfinz, Karlsruhe, Allemagne) avec la réponse en intensité pour la détection en carbone organique, la détection UV à 254 nm et la détection en azote organique. Le poids moléculaire est exprimé en kDa (1 kDa = 1000 g mol⁻¹). L'abréviation FPM rapporte aux molécules de faible poids moléculaire. Le « bypass » correspond à un pontage effectué avant le transport de la MOD vers la colonne d'exclusion, et permet une quantification en COD, NOD et de l'aromaticité (Huber et al., 2011).....38

Figure I.3. Estimation de la contribution de différentes techniques, détaillées dans le texte, dans la caractérisation de composés organiques dissous (adapté de www.doc-labor.de).....40

Figure I.4. Exemples de spectres de masse RCI-TF à IEN en mode négatif d'échantillons marins de MOD extraits par SPE à différentes profondeurs de l'océan Atlantique Est. (A) : composés aux fractions de tailles de 150 – 650 Da. (B) : agrandissement au niveau du rapport $m/z = 319$ des ions négatifs, avec leurs formules moléculaires brutes (Hertkorn et al., 2013).....43

Figure I.5. Exemples de spectres RMN ¹³C par PCRAM en phase solide pour un échantillon ultrafiltré de MOD d'eau de mer de la station de suivi temporel Aloha (eaux oligotrophes de l'océan Pacifique Nord – Hawaï – 22,75°N ; 158°O) à différentes profondeurs (Sannigrahi et al., 2005).....45

Figure I.6. Exemple de spectre de FEEM pour différents fluorophores de la MOD d'un échantillon d'eau de mer de la Baie de Fresnaye (Manche, Golfe de St-Malo) S 35,3 ; [COD] 1,9 mg L⁻¹ (Parlanti et al., 2000). Les lettres correspondent aux deux nomenclatures de la littérature (Coble, 1996 ; Parlanti et al., 2000).....47

Figure I.7. Distribution du carbone organique dissous (COD ; $\mu\text{mol kg}^{-1}$) à 30 m (A) et 3000 m (B) dans l'océan mondial. Les lignes méridiennes et parallèles constituées de points indiquent des stations de prélèvements d'eau. Les dégradés de couleurs indiquent les concentrations observées, alors que le fond est modélisé (Hansell et al., 2009 ; Hansell & Orellana, 2021).....48

Figure I.8. Distributions verticales générale du carbone organique dissous (COD) marin (μM) en fonction de la profondeur (m) ; avec (a) la répartition théorique de la réactivité biologique du COD ; (b) sa distribution en fonction de sa taille & (c) sa composition chimique globale. La quantité totale de COD représente la concentration moyenne mesurée par combustion catalytique à haute température (CHT), pour différentes régions océaniques dont celles reportées dans le Tableau I.1, comprenant des zones tempérées, subtropicales et équatoriales, en excluant le cas particulier des océans polaires. Les sections impliquées et leurs coordonnées ont été compilées dans la revue écrite par Ogawa & Tanoue (2003). Le profil vertical (a) de la fluorescence du matériel humique (Ex : 320 ou 350 nm, Em : 450 nm) indique sa tendance globale pour les régions océaniques de la Mer des Sargasses et du Pacifique Nord (Chen &

Bada, 1992 ; Mopper et al., 1991). En **(b)**, le COD se distingue en trois classes de taille : faible poids moléculaire (FPM, <1 kDa), haut poids moléculaire (HPM, 1-10 kDa) et très HPM (THPM, >10 kDa), collecté par ultrafiltration (Benner et al., 1997 ; Ogawa & Ogura, 1992). En **(c)**, le COD est classé en trois composants chimiques : les acides aminés hydrolysables totaux (AAHT) par chromatographie en phase gazeuse à haute performance (HPLC) (Lindroth & Mopper, 1979), les sucres neutres hydrolysables totaux (SNHT) mesurés par HPLC (Skoog & Benner, 1997) et les carbohydrates totaux (CT) mesurés par la méthode au 3-méthyl-2-benzothiazolinone hydrazone chlorhydrate monohydrate (MTBH) (Pakulski & Benner, 1992). La fraction « non-caractérisée » du COD est obtenue par soustraction de la quantité de carbone contenue dans les AAHT et les CT (comprenant les SN) à la quantité de COD totale. Ces profils de COD indiquent des valeurs représentatives et permettent de visualiser des distributions océaniques types (Ogawa & Tanoue, 2003).....49

Figure I.9. Profils verticaux de (A) l'intensité de fluorescence de type tryptophane (*Raman Units*, RU), (B) l'intensité de fluorescence de type tyrosine (RU), (C) l'intensité de fluorescence de type humiques marines (RU), (D) l'indice de fluorescence (FI), (E) l'indice biologique (BIX), (F) l'indice d'humification (HIX) dans le secteur de l'Arctique (Chen et al., 2017). La nomenclature des fluorophores (A, B et C) correspond à celle de Coble (1996) associant ces fluorophores à des lettres (T, B et M). Les nomenclatures des trois indices (D,E et F) sont respectivement décrites par Mcknight et al. (2001), Huguet et al. (2009) et Zsolnay et al. (1999).....53

Figure I.10. Profils verticaux des contenus en carbone 14 ($\Delta^{14}\text{C}$) du COD total (a), du COD extrait par ultrafiltration (HPM, b), par résine SPE (FPM, c) et du matériel non retenu par les deux modes d'extraction (calculé par différence, d). Les lignes pointillées correspondent à des échantillons de l'Atlantique Nord Central et les lignes pleines au Pacifique Nord Central (Broek et al., 2020).....54

Figure I.11. Profils verticaux des rapports élémentaires carbone/azote (C/N_a) de la MOD totale (a), de la MOD extraite par ultrafiltration (HPM, b), par résine SPE (FPM, c), et du matériel non retenu par les deux modes d'extraction (calculé par différence, d). Les lignes pointillées correspondent à des échantillons de l'Atlantique Nord Central et les lignes pleines au Pacifique Nord Central (Broek et al., 2020).....55

Figure I.12. Profils verticaux des isotopes stables du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) de la COD total, du COD extraite par ultrafiltration (HPM), par résine SPE (FPM), et du matériel non retenu après les deux modes d'extraction (calculé par différence) dans la gyre subtropicale du Pacifique Nord (Zigah et al., 2017).....57

Figure I.13. Spectre RMN ^{13}C en phase solide du COD ultrafiltré, représentatif du haut poids moléculaire (a, mauve et bleu), et du COD extrait sur résine SPE, représentatif du faible poids moléculaire (b, rouge et orange). Les échantillons d'eau ont été collectés dans l'Atlantique Nord Central (ligne pointillées) et le Pacifique Nord Central (lignes pleines) en surface et à 2500 m respectivement (Broek et al., 2020). Les régions assignant les fonctions types ont été identifiées par Koprivnjak et al. (2009).....58

Figure I.14. Modèle conceptuel du continuum taille-réactivité, soulignant le flux de carbone organique de composés de classes de tailles importantes aux plus faibles avec l'augmentation de leur décomposition. Au fil du processus de décomposition, la diversité chimique de la MO augmente avec l'âge des molécules (datation par radiocarbone) (Amon & Benner, 1996). La biosynthèse par les micro-organismes hétérotrophes et mixotrophes transforme et restructure le carbone organique en familles de composés de plus grosse taille. Les effets de l'agrégation et

de la désagrégation sur la taille, la réactivité et la composition de la MO ne sont pas encore bien compris (Benner & Amon, 2015).....60

Figure I.15. Profils verticaux des (A) concentrations en soufre organique total (SOT) et (B) rapports molaires en COT:SOT pour cinq stations de l'Océan Atlantique Ouest (Longnecker et al., 2020).....62

Figure I.16. Processus de production et de consommation de la MOD à petite échelle dans l'océan mondial (Dittmar et al., 2021). Une fois produite par le phytoplancton, la plupart de la MOD est consommée par les microhétérotrophes, amorçant la boucle microbienne. Une part en réchappe, se décompose lentement et est transportée par les courants pour des millénaires. À plus petite échelle, la diversification moléculaire de la MOD est induite par un grand nombre de réactions enzymatiques (étoiles jaunes à gauche). La dégradation complexe de la MOD dérivé d'algues (cerle vert) par ces processus une fragmentation en d'autre composés labiles et réfractaires (cercle bleu, Riedel & Dittmar, 2014). Le dégradé de couleur témoigne de la distribution non uniforme du COD à l'échelle de la planète et sur la colonne d'eau (μMC).....65

Figure I.17. Schéma simplifié d'un agrégat organique qui sédimente dans la colonne d'eau, fonctionnant en « réacteur enzymatique ». Les bactéries associées témoignent d'un niveau élevé d'enzymes extracellulaires hydrolytiques, soutenant la production de MOD, de matière colloïdale, ainsi qu'un flux de composés inorganiques dérivant de la solubilisation de la MOP. Ce panache est issu d'un secteur riche en nutriments qui attire et alimente les bactéries le long de la colonne d'eau (Azam & Malfatti, 2007 ; Smith et al., 1992b).....67

Figure I.18. Biodisponibilité du fer pour différents ligands organiques par rapport à la même concentration en FeCl_3 qui est totalement biodisponible et définit un intervalle de biodisponibilité (lignes pointillées, Lis et al., 2015). La biodisponibilité du fer a été mesurée pour deux espèces phytoplanctoniques limitées en fer (barres noires et blanches) dans de l'eau synthétique inorganique. Les gammes de biodisponibilité du fer pour les exopolysaccharides (EPS), l'acide glucuronique et le standard (SRFA) de substances humiques sont relatives aux ligands naturels du fer du phytoplancton de la mer de Tasman (Pacifique Sud) et de la zone subantarctique (barres grises, $n = 12$, Hassler et al., 2019). 73

Figure I.19. Structure chimique type d'une molécule de substance humique électroactive complexant un atome de fer par une fonction carboxylate (Straub et al., 2005).....74

Figure I.20. Distribution verticale du fer dissous (nM, noir) et d'une substance humique électroactive (SHe, $\mu\text{g L}^{-1}$ eq SRFA Suwanee River Fulvic Acid Standard, rouge) en fonction de la profondeur (m) en mer Méditerranée (Dulaquais et al. 2018a).....75

Figure I.21. Schéma théorique des liens entre la biogéochimie des substances humiques (SH) et le fer en milieu marin. L'utilisation des humiques par les bactéries pour la respiration anaérobie (Coates et al., 2002) a été observée dans le milieu marin pour des SH de différents poids moléculaires (Rosenstock et al., 2005). L'hypothèse selon laquelle les SH s'adsorbent sur les oxyhydroxydes de fer a été formulée par Dulaquais et al. (2020). La plupart des mécanismes représentés ne sont pas encore quantifiés.....76

Figure I.22. Vue d'ensemble de la salinité (CTD) de l'océan Pacifique Est (Talley, 2007) et de son hydrographie le long du 150^{ème} méridien ouest. Les courants majeurs de subsurface ont été explicités par Kessler (2006), Tchernia (1980) et Tomczak & Godfrey (2013). Les zones de

formations de la NPIW et de la SOIW ont été discutées par Bostock et al. (2013) et Talley (1993).....78

Figure I.23. Distribution du carbone organique dissous (COD) ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) le long d'une section méridionale de l'Océan Pacifique (151°O ; $60^\circ\text{N} \rightarrow 80^\circ\text{S}$) en fonction de la profondeur (m). Différentes masses d'eau sont rapportées par leurs initiales : SAMW pour Subarctic Mode Water ; AAIW pour Antarctic Intermediate Water ; LCDW pour Lower Circumpolar Deep Water ; PDW pour Pacific Deep Water ; et les flèches décrivent une vision simplifiée de leurs circulations dans le bassin du Pacifique (Hansell & Carlson, 2015).....81

Figure I.24. Distributions des concentrations en fer dissous, en COD et en ligands organiques totaux le long du $10^{\text{ème}}$ parallèle sud ($152^\circ\text{O} - 77^\circ\text{O}$) de l'océan Pacifique Sud-Est Tropical (campagne GEOTRACES GP16). Les isolignes sur le profil du COD mettent en évidence des changements de concentrations de $2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en particulier dans les eaux profondes (Buck et al., 2018).....87

Chapitre II

Figure II.1. Stations étudiées dans le cadre de ces travaux de thèse, issues des campagnes TONGA (GEOTRACES GPpr14) et GEOTRACES US-GP15 dans l'Océan Pacifique.....95

Figure II.2. Principe de l'exclusion de taille appliquée à la séparation de trois fractions de composés organiques de la matière organique dissoute (MOD). La courbe d'étalonnage théorique de la masse molaire en fonction du temps d'élution (bleue) peut être obtenue au moyen de standards d'humiques (ex : standards d'acides fulviques et d'acides humiques).....99

Figure II.3. Schéma de principe de la chromatographie d'exclusion stérique à multi-détection (d'après Huber et al., 2011).....100

Figure II.4. Comparaisons des concentrations réelles et mesurées de l'azote et du carbone ($\mu\text{mol L}^{-1}$) de l'urée dans l'eau ultrapure. Les barres d'erreurs sont masquées par les points.....103

Figure II.5. Chromatogrammes CES-mD du carbone organique (noir), UV (bleu) et azote (vert) pour une eau de mer (profondeur 25 m) de l'océan Pacifique Sud-Ouest Tropical (campagne TONGA - 2019). Les droites associées correspondent à un étalonnage des trois détecteurs dans une eau de mer artificielle irradiée ($S = 35$; $\text{pH } 8,02$).....104

Figure II.6. Délimitation opérationnelle des bornes des fractions de composés organiques de la MOD marine pour l'exemple du chromatogramme du DCO de la Figure II.5.....105

Figure II.7. Corrélation entre les pourcentages de carbone aromatique (données obtenues par RMN, IHSS) et l'aromaticité déterminée par chromatographie d'exclusion stérique ($\text{m}^2 \text{gC}^{-1}$) pour huit standards de l'IHSS (Riso et al., 2021).....107

Figure II.8. (a) Carte de la concentration moyennée dans le temps en chlorophylle a (mg m^{-3} ; moyenne sur 8 jours, résolution de 4 km entre le 09/11/2019 et le 09/12/2019) dans l'Océan Pacifique Sud-Ouest Tropical. Figure obtenue par Giovanni (giovanni.gsfc.nasa.gov). Deux stations mesurées par SEC y sont localisées (TONGA St.8, $20^\circ 24.431'\text{S}$, $166^\circ 35.675'\text{O}$; et GEOTRACES US-GP15 St.39, $19^\circ 59.99'\text{S}$, $152^\circ 00.01'\text{O}$) ainsi qu'une station de l'expédition CLIVAR P16 (St. 9, $20^\circ\text{S } 150^\circ\text{O}$), proche de celles mesurées. **(b)** Intercomparaison des concentrations en COD (μMC) dans l'Océan Pacifique (ultra)oligotrophe pour une station de

la campagne TONGA mesurées par CES (points bleus) et analyseur de carbone organique total (TOC-V, points jaunes). Les données de l'expédition GEOTRACES US-GP15 (points oranges) et de la campagne CLIVAR P16 (Swan et al., 2009 ; points noirs) sont également représentées (Fourrier et al., 2022a).....108

Figure II.9. Comparaison entre les jeux de données de GEOTRACES US-GP15 St.39 (19° 59.99'S, 152° 00.01'W) par CES et celui de CLIVAR P16 St.9 (20°S ; 150°W) par TOC-V, ainsi que les deux jeux de données de TONGA (CES et TOC-V) St.8 (20° 24.431'S, 166° 35.675'W). Les coefficients r_s de Spearman et de régressions linéaires sont indiqués dans les deux cas.....109

Figure II.10. (a) Intercomparaison entre les diagrammes température/salinité de la station 8 de la campagne TONGA, la station 39 de la campagne US-GP15 et la station 9 de la campagne CLIVAR P16. **(b)** Intercomparaison entre les profils verticaux de l'utilisation apparente de l'oxygène (UAO) pour les mêmes stations (Fourrier et al., 2022a).....110

Figure II.11. Analyse des substances humiques électroactives (SHe) totales par CSV à pH 2, via la méthode au molybdène, de 7 mL d'une eau de mer (profondeur 25 m) de l'océan Pacifique Sud-Ouest Tropical (campagne TONGA - 2019).....113

Figure II.12. Mécanisme probable de catalyse par oxydation du Fe(II) lors de l'étape de redissolution (Laglera et al., 2007).....114

Figure II.13. Dosage des SHe complexant le fer par CSV à pH naturel d'une eau de mer (profondeur 25 m) de l'océan Pacifique Sud-Ouest Tropical (campagne TONGA - 2019), par ajouts dosés en batch, en présence de bromate de potassium (concentration finale 0,03 M).....115

Figure II.14. (a) Profils verticaux des concentrations en SHe ($\mu\text{eqSRFA L}^{-1}$) dans l'Océan Pacifique (ultra)oligotrophe pour la station 8 de la campagne TONGA (20° 24.431'S, 166° 35.675'O) mesurée par CSV à partir de la méthode molybdène (Mo, points bleus) et la méthode fer (Fe, points mauves), et la station 39 de la campagne GEOTRACES US-GP15 (19° 59.99'S, 152° 00.01'O) par la méthode Mo. **(b)** Intercomparaison entre les jeux de données des mêmes stations. Les coefficients r_s de Spearman et de régressions linéaires sont indiqués dans les deux cas.....116

Figure II.15. Profil vertical des concentrations en ligand humiques du fer (L_{FeHS} , nmol eqFe L^{-1}) dans l'Océan Pacifique (ultra)oligotrophe pour l'ensemble des échantillons de la campagne TONGA (n = 213) mesurée par CSV à partir de la méthode fer. Les points rouges sont exclus des données utilisables pour ce travail ($\leq \text{LOD}$).....117

Figure II.16. Schéma des conditions de l'expérience de la compétition entre les ligands naturels de type humiques et l'acide gallique dans la complexation du fer.....119

Figure II.17. Analyse par la méthode des ajouts dosés des composés de type thioacétamide (TA) par Ad-CSV (temps dépôt 60 s) à pH 2, de 7,1 mL d'une eau de mer (profondeur 55,7 m) de l'océan Pacifique Est Central (campagne GEOTRACES US-GP15 - 2018).....120

Figure II.18. Chromatogramme du carbone du thioacétamide (TA) commercial (ACS reagent, Sigma-Aldrich, Suisse, $\geq 99\%$) par CES dans l'eau ultrapure.....121

Figure II.19. Matrice 3D de fluorescence d'une eau de mer (1 mL, profondeur 25 m) de l'Océan Pacifique (ultra)oligotrophe pour la station 8 de la campagne TONGA (20° 24.431'S, 166°

35.675'O). Les lettres correspondent aux fluorophores selon la nomenclature de Coble (1996).....122

Figure II.20. Corrélation entre les concentrations en carbone de différents standards de l'IHSS ($\mu\text{gC L}^{-1}$, données obtenues par SEC-mD) et l'intensité de fluorescence.....125

Chapitre III

Contenu de l'article

Figure 1. Diagram of the conditions of the experiment on conservation modes of the coastal seawater (A) and WTSP seawater (B) prior to DOC measurements.....135

Figure 2. Conservation tests of DOC operational fractions defined by SEC for a coastal surface water (Bay of Brest - 2019) as a function of time and container type.....136

Figure 3. Comparison of dissolved organic carbon (DOC) concentrations (μMC) measured by SEC for an unique station of the TONGA campaign (2019) for two preservation modes (freezing and pH 2) of seawater samples in HDPE vials.....137

Figure 4. Conservation tests of DOC operational fractions defined by SEC for an unique station of the TONGA campaign (2019). These measurements were made two years after sample collection, conditioning and storage in HDPE vials. The vertical profiles (A & B) visualize the partitioning of DOC fractions (μMC) along the water column (m) and the diagram (C) estimates the average gain/loss of DOC in each fraction with regard to frozen samples along the water column (black axis in μMC and deep blue axis in %)......138

Hors article

Figure III.1. Résumé schématique des conditions de l'expérience sur l'influence du mode de conservation d'une eau de mer côtière (rade de Brest) pour l'analyse du carbone organique dissous (DOC) au bout d'un an.....141

Chapitre IV

Contenu de l'article

Fig. 1. (a) Time averaged map of chlorophyll a (mg m^{-3} ; 8-daily 4-km over 2019-11-09 – 2019-12-09) in the Western Tropical South Pacific Ocean (WTSP). Figure generated using Giovanni (giovanni.gsfc.nasa.gov). The two sampled sites of TONGA and GP-15 cruises are indicated (yellow stars), as well as the selected station from CLIVAR P16 for an intercomparison of dissolved organic carbon (DOC) concentrations (white star). **(b)** Temperature/salinity diagram of the study area with the colour gradation corresponding to dissolved oxygen (O_2) concentrations ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) at $20^\circ 24.431' \text{ S}$, $166^\circ 35.675' \text{ W}$ during the TONGA expedition. Grey lines indicate the isopycnal horizons (on the basis of potential density referenced to a pressure of 0 dbar). Water masses are indicated (see text for abbreviations). Asterisks (*) indicate the samples collected for Size Exclusion Chromatography (SEC) analyses. Figure generated using ODV software. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.).....149

Fig. 2. Intercomparison of the DOC concentrations ($\mu\text{molC L}^{-1}$) of the TONGA expedition (GEOTRACES GPpr14) at $20^\circ 24.431' \text{ S}$, $166^\circ 35.675' \text{ W}$ measured by SEC (blue dots) and TOC-V (yellow dots). Data from the CLIVAR P16 cruise (20°S , 150°W ; Swan et al., 2009;

dark dots) and from the GEOTRACES US-GP15 cruise (19° 59.99' S, 152° 00.01' W) were also plotted (orange dots). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).....152

Fig. 3. (a) Vertical profiles of the DOC concentrations ($\mu\text{molC L}^{-1}$) in the five operational fractions defined by SEC. Non-visible error bars are covered by the symbols. **(b)** Percentage of non-refractory DOC calculated for each fraction (see text for explanation) as a function of depth (m). Depth of water masses are indicated (see text for abbreviations) at 20° 24.431' S, 166° 35.675' W during the TONGA expedition (station 8).....153

Fig. 4. (a) Percentage of aromatic carbon against depth (m) measured in four of the five fractions defined by SEC. Aromatic signal was undetectable in the low molecular weight (LMW) neutral fraction. Range of percentage of aromatic carbon in marine SPE-DOM from the Atlantic Ocean (Hertkorn et al., 2013) is also provided for comparison. **(b)** Elemental C:N ratios measured in the biopolymers (BP) and humic substances (HS) fractions along the water column at 20° 24.431' S, 166° 35.675' W during the TONGA expedition (station 8). Redfield ratio as well as the different ranges of marine C:N ratio in bulk, ultrafiltered, XAD-resin isolated DOM (Hessen and Tranvik, 2013) and SPE-DOM of the Central Pacific Ocean (Green et al., 2014) are provided. Non-visible error bars are covered by the symbols. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).....154

Fig. 5. Vertical profiles of **(a)** fluorescence index (FI); **(b)** biological index (BIX); **(c)** humification index (HIX) at 20° 24.431' S, 166° 35.675' W during the TONGA expedition (station 8). Nomenclature of index follows those defined by McKnight et al. (2001), Huguet et al. (2009) and Zsolnay et al. (1999) respectively. Insert in **(c)** shows the significant correlation (p value = 0.002) recorded between the HIX and the percentage of aromatic carbon in the SEC HS fraction (Fig. 4a).....155

Fig. 6. Vertical distributions of the concentrations of **(a)** electroactive humic substances (eHS, expressed in $\mu\text{g-eqSRFA L}^{-1}$) and humic-type ligands (L_{FeHS}) expressed in nmol-eqFe L^{-1} (calculated following Dulaquais et al., 2018b and Sukekava et al., 2018); **(b)** the percentage of electroactive carbon in the HS fraction along with the binding capacity of humic carbon for iron (BC_{HS} expressed in $\text{nmol-eqFe mgC}^{-1}$) at 20° 24.431' S, 166° 35.675' W at the TONGA station.....157

Chapitre V

Figure V.1. (A) Localisation des deux transects superposés sur un fond de carte composite de la distribution en chlorophylle a (chl-a, $\mu\text{g L}^{-1}$; 8 balayages/jour sur 4 km², Satellite MODIS-Aqua). Les encadrés jaunes présentent les données en chl-a en fonction des semaines selon l'avancée du bateau pour la campagne GEOTRACES US-GP15 (septembre-novembre 2018). De même, les encadrés bleus couvrent les données en chl-a en fonction des semaines selon l'avancée du bateau pour la campagne TONGA (novembre 2019). Les points rouges correspondent aux stations échantillonnées au cours de cette étude. Figure générée sur *Giovanni* (giovanni.gsfc.nasa.gov). **(B)** Export de COP ($\text{mmol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$) à la profondeur de 10% du maximum de chl-a au cours de la campagne GEOTRACES US-GP15 (données non publiées de Kenyon et al., *GP15 Seminar Series*). **(C)** Profondeurs (m) auxquelles sont atteint les maximums de chl-a (noir) et 10% de ces maximums (vert) le long des deux transects.....168

- Figure V.2.** Diagramme (nitrates + nitrites) / phosphate pour l'ensemble de la zone d'étude (sections TONGA et GP-15). La ligne pointillée verte représente le rapport de Redfield pour ces nutriments.....169
- Figure V.3.** Distributions spatiales et verticales sur les transects TONGA (20°S) et US-GP15 (152°O) de (A) la salinité, (B) l'oxygène dissous (μM) et (C) les phosphates (μM). Les annotations en caractères blancs indiquent les positions approximatives des masses d'eaux, dont les acronymes sont détaillés dans le texte. Les trois zones de minimums d'oxygène (OMZ) sont indiquées en (B).....171
- Figure V.4.** Diagrammes température-salinité des domaines biogéochimiques étudiés avec le gradient de couleurs correspondant à la concentration en oxygène dissous (μM). Les masses d'eau sont indiquées (voir le texte pour les abréviations). Figure générée sur *Ocean Data View*.....173
- Figure V.5.** (A) Profils verticaux du COD (μMC) en fonction de la profondeur (m) pour les campagnes CLIVAR P16N (Swan et al., 2009), OUTPACE (base de données LEFE CYBER), GEOTRACES US-GP15 et TONGA GPpr14. (B) Comparaison entre les jeux de données historiques globales en COD du Pacifique (CLIVAR + OUTPACE) et les données de cette étude (GEOTRACES + TONGA). Les données observées ont été appariées avec les données historiques par stations et profondeurs.....177
- Figure V.6.** Profil vertical de la concentration (μMC) en carbone organique dissous (COD) en fonction de la profondeur (m) dans l'Océan Pacifique (GEOTRACES US-GP15 & TONGA ; $n = 484$). La courbe rouge représente la concentration en COD moyennée par intervalle de profondeur. Les aires colorées sont attribuées en fonction de la réactivité du COD. La part « semi-labile & labile » est disposée depuis la surface jusqu'à la profondeur maximale correspondant à 10% du maximum de concentration en chlorophylle-a sur les deux sections étudiées. La part « réfractaire » est basée sur la concentration moyenne en COD ($\pm 2\sigma$) dans la masse d'eau la plus ancienne de l'océan (Eau Profonde du Pacifique Nord, NPDW). Le point entre parenthèses a été mesuré dans le bassin de Lau ; l'excès de concentration à cette profondeur pourrait s'expliquer par « effet d'îles » et n'est donc pas compris dans les aires de couleurs.....179
- Figure V.7.** Diagramme de dispersion de la concentration (μMC) en carbone organique dissous (COD) en fonction de l'utilisation apparente de l'oxygène (UAO, μM) dans l'Océan Pacifique (transects GEOTRACES US-GP15 & TONGA) par domaines biogéochimiques. Les données ont été séparées entre une faible UAO ($< 120 \mu\text{M}$) et une UAO élevée ($> 120 \mu\text{M}$). Les corrélations associées sont indiquées.....181
- Figure V.8.** Fractionnement du carbone organique dissous (COD) par taille (kDa) en fonction du domaine biogéochimique dans la colonne d'eau à partir de la surface jusqu'à une profondeur moyenne à 10% du maximum de chlorophylle-a. Le fractionnement est représenté en concentration (μMC) de COD au sein des fractions (A) et en pourcentage de COD non-réfractaire (B).....183
- Figure V.9.** Fractionnement du carbone organique dissous (COD) par taille (kDa) en fonction des masses d'eau classées selon leur $\Delta^{14}\text{C}$ (‰) décroissant (conformément à Druffel & Griffith, 2015 ; Druffel et al., 2019, 2021). L'âge moyen (années) est également renseigné selon le modèle de Hawco et al. (2018). Le fractionnement est représenté en concentration (μMC) de COD au sein des fractions (A) et en pourcentage de contribution au COD (B).....186

Figure V.10. Concentration (μMC) en carbone organique dissous (COD) calculée à partir du modèle de dégradation du COD dans l'Océan Pacifique pour une cinétique de premier ordre avec une constante de dégradation de $1,24 \times 10^{-4} \text{ an}^{-1}$ en fonction de la concentration (μMC) en COD mesurée par CES au sein des différentes masses d'eaux de la zone d'étude. La masse d'eau la plus jeune (ESPCW, *East South Pacific Central Waters*) et la plus ancienne (NPDW, *North Pacific Deep Waters*) conformément à Druffel & Griffith, 2015 ; Druffel et al., 2019, 2021 sont repérées par les extremums de concentrations de part et d'autre de la droite de corrélation.....187

Figure V.11. Profil vertical en boîtes à moustaches du rapport molaire du carbone des dérivés de Biopolymères (*biopolymers by-products*, BB) sur les Biopolymères (BB:BP). par intervalles de profondeurs (m) de l'Océan Pacifique.....190

Figure V.12. Rapports élémentaires C:N des biopolymères (BP, >10 kDa) en fonction du domaine biogéochimique de l'Océan Pacifique à partir de la surface jusqu'à une profondeur moyenne à 10% du maximum de chlorophylle-a. Le rapport de Redfield (1963) (rouge) ainsi que les intervalles des C:N océaniques de la MOD ultrafiltrée (UF, rose), extraite sur résine SPE (PPL, bleu), échappant à tout type d'extraction (vert) (Broek et al., 2020) et extraite sur résine XAD (gris) (Hedges et al., 1992 ; Meyers-Schulte & Hedges, 1986) sont représentés.....192

Figure V.13. Profil vertical du pourcentage de carbone aromatique ($\%C_{\text{arom}}$) de la fraction des biopolymères (> 10 kDa) en fonction de la profondeur (m) dans le gyre subtropical sud de l'Océan Pacifique (20°S ; 152°O). Les barres d'erreurs non-visibles sont couvertes par les symboles. Les intervalles de $\%C_{\text{arom}}$ de la MOD extraite sur résine SPE (MOD_{SPE}) et ultrafiltrée (MOD_{UF}) correspondent aux valeurs des océans Atlantique et Pacifique de surface (Broek et al., 2020).....194

Figure V.14. (Axe bleu) Pourcentage de carbone aromatique ($\%C_{\text{arom}}$) des substances humiques (SH) en fonction de la profondeur (m) par domaines biogéochimiques du Pacifique (A à E). L'intervalle du pourcentage de carbone aromatique de la matière organique dissoute (MOD) extraite par SPE ($\%C_{\text{arom}} \text{ MOD}_{\text{SPE}}$) dans les Océans Atlantique et Pacifique de surface (2 – 7,5 m) est également représenté (Broek et al. 2020). **(Axe noir)** Concentration (μMC) des SH en fonction de la profondeur (m) par domaines. **(Axe noir)** Rapports élémentaires C:N des SH le long de la colonne d'eau par domaines. Le rapport de Redfield (1963) (rouge) ainsi que les intervalles des C:N océaniques de la MOD ultrafiltrée (UF, rose), extraite sur résine SPE (PPL, bleu), échappant à tout type d'extraction (vert) (Broek et al., 2020) et extraite sur résine XAD (gris) (Hedges et al., 1992 ; Meyers-Schulte & Hedges, 1986) sont représentés. Les barres d'erreurs non visibles sont couvertes par les symboles.....196

Figure V.15. Diagramme de dispersion des rapports élémentaires carbone:azote (C:N) des substances humiques (SH) en fonction de la concentration en azote organique dissous (NOD) des SH (μMN) dans l'Océan Pacifique ($n = 479$). Le gradient de couleur en **(A)** correspond à l'utilisation apparente de l'oxygène (UAO, μM). Les barres d'erreurs sont représentées en **(B)** ainsi que les modèles de reminéralisation redfieldienne (ligne rouge), d'absence de reminéralisation du carbone à partir du C:N de Redfield (1963) (ligne verte) et d'absence de reminéralisation du carbone à partir d'un C:N de 10 (ligne noire).....198

Figure V.16. Distributions spatiales et verticales sur les transects TONGA (20°S) et US-GP15 (152°O) de **(A)** la concentration en substances humiques (SH ; μMC), **(B)** la concentration ligand du fer de type humique (L_{FeHS} ; nMeqFe L^{-1}) et **(C)** la capacité complexante du carbone humique pour le fer (BC_{HS} ; nMeqFe mgC^{-1}).....201

Figure V.17. Diagramme de dispersion de la capacité complexante du carbone humique pour le fer (BC_{HS} , $nMeqFe\ mgC^{-1}$) en fonction de l'utilisation apparente de l'oxygène (UAO, μM). La droite de corrélation ne prend en compte que les échantillons (points blancs, $n = 321$) n'étant pas influencés par la production de ligands humiques en surface et/ou l'effet d'îles (points verts, $n = 71$) et par l'hydrothermalisme (points rouges, $n = 22$). Les barres d'erreurs manquantes sont couvertes par les symboles.....203

Figure V.18. Distributions spatiales et verticales sur le transect de GEOTRACES US-GP15 ($152^{\circ}O$) des composés soufrés de type thioacétamide (TA ; $nMeqTA\ L^{-1}$).....204

Figure V.19. Mécanisme probable de la formation du complexe $Hg-(S-R)_2$ par adsorption à la surface de la goutte de mercure.....206

Figure V.20. Profils verticaux (A) des rapports élémentaires carbone:soufre (C:S) de la MOD de l'Océan Pacifique Est (section GP15, points jaunes, $n = 262$) et de l'Océan Atlantique Ouest (points bleus, $n = 23$, Longnecker et al., 2020) à l'échelle logarithmique ; (B) des rapports élémentaires C:S de la fraction des molécules neutres de faibles poids moléculaires (FPM) de l'Océan Pacifique Est (section GP15, points gris, $n = 262$) en fonction de la profondeur (m).....207

Figure V.21. (A) Localisation de l'activité hydrothermale dans le gyre subtropical du Pacifique Nord le long du transect GP15. La dispersion du panache est schématisée par les flèches conformément aux données de Jenkins et al., (2020) à la profondeur de 1100 m. Le volcan sous-marin Lō'ihī et la crête de Puna sont également localisés (rouge). La station 19 (pointée en rouge) est le site des plus grandes anomalies de proxies hydrothermaux dans la colonne d'eau. **(B)** Profils verticaux de la concentration (μMC) du carbone organique dissous (COD) total et de la fraction des molécules neutres de FPM (points aux contours noirs) et de l'anomalie en ^3He (%) (données de Jenkins et al., 2020 ; points oranges) en fonction de la profondeur (m) à la station 19 pour la campagne GEOTRACES US-GP15. Les barres d'erreurs manquantes sont couvertes par les symboles.....209

Figure IV.22. Distribution spatiale et verticale le long du transect de la campagne TONGA GPpr-14 ($19^{\circ}S - 21^{\circ}S$) du rapport molaire du carbone du carbone des dérivés de Biopolymères (*biopolymers by-products*, BB) sur les Biopolymères (BB:BP). Les stations impactées par activité hydrothermale sont localisées.....212

Chapitre VI

Contenu de l'article

Figure 1. (a) Location of the TONGA GPpr14 cruise superimposed on a time average map of chlorophyll a ($mg\ m^{-3}$; 8-daily 4-km over 2019-11-09 – 2019-12-09) in the Western Tropical South Pacific Ocean (WTSP). Figure generated using Giovanni (giovanni.gsfc.nasa.gov). Numbers are sampled stations. Grey dot indicate the station sampled in the Fiji Basin, clear blue dots the station sampled in the Lau Basin and deep blue dots for the stations of the South Pacific Gyre. Orange triangles are the location of the two volcanic site identified. Ocean currents are represented by black arrows and the Tonga Trench is also located. **(b)** Temperature-Salinity diagram of the study area with the color corresponding to associated dissolved oxygen concentrations (O_2 expressed in $\mu mol\ kg^{-1}$). Grey lines indicate the potential densities (referenced to a pressure of 0 dbar). Water masses defined on (Temperature and Salinity) are indicated (see text for abbreviations). Figure generated using ODV software.....230

Figure 2. Box whisker plot of the humic type ligand (L_{FeHS} , $n = 182$) concentrations measured along the water column during the TONGA cruise. Red dashed line indicates the mean concentration for each interval of depth. The section represents the longitudinal spatial distribution of L_{FeHS} in the upper 400 meters over the Lau basin. L_{FeHS} are expressed in nanomolar equivalent of dissolved iron binding capacity ($nmol\ eq-Fe\ L^{-1}$). Colors indicate L_{FeHS} concentrations. Note the non linear color scale.....232

Figure 3. Scatter plot of (a) dissolved organic carbon (DOC) versus apparent oxygen utilization (AOU) ; (b) Humic type ligand (L_{FeHS}) versus AOI ; (c) L_{FeHS} versus DOC. The dataset was separated between low AOI ($< 100\ \mu M$, Green symbols) and high AOI ($> 100\mu M$, blue symbols) data points. Associated correlations are indicates. There is no significant correlation between L_{FeHS} and DOC.....234

Figure 4. Upper (< 1500 meters) vertical distribution of humic type ligands concentrations (L_{FeHS}) in the vicinity of Panamax (upper panels) and Simone (lower panels) volcanic sites. Dashed lines indicate the approximate depth of Panamax ($\sim 190m$) and Simone ($\sim 280m$) Associated concentrations of dissolved iron complexed by L_{FeHS} ($dFe-HS$) and of dissolved organic concentrations (DOC) are presented for the upper 500 meters. The impact of the Metis volcano on L_{FeHS} is seen in the 1200-100 meters layer (lower panel).....236

Figure 5. Monitoring of dissolved iron complexed by humic type ligand concentration ($dFe-HS$) before (grey bars) and after overnight of competition (dark bars) between natural ambient humic type ligands and Gallic Acid (GA) for two samples. Left panel are results for a surface sample with oligotrophic conditions ; right panel are results for a samples influenced by hydrothermal activity of Panamax site. Red dashed line indicate the iron binding capacity of the ambient natural humic type ligands. * indicates significant difference between initial and final $dFe-HS$ concentrations. Absence of iron saturation of L_{FeHS} in experiments c and c' and no changes in $dFe-HS$ in experiments d and d' indicate the non stability of Fe(II)-humic ligand complexes and that Fe(III)-humic complexes are of higher stability than Fe-GA complexes. See text for explanations.....238

Figure 6. (a) $[Fe]$ ($nmol\ kg^{-1}$) bound by a humic type ligand (SRFA 1S101F) as a function of time (min) and age of iron oxyhydroxide ($FeOx$) in artificial seawater. (b) Dissolution rate constant of $FeOx$ (k in $\mu M^{-1}\ min^{-1}$) as a function of $FeOX$ ageing. See text for explanations.....240

Figure 7. Vertical distribution with depth of humic-type ligands (L_{FeHS} , green dots, left panel), dissolved iron (dFe , blue squares, right panel) and dFe complexed by L_{FeHS} ($dFe-SH$, red dots, both panel) in the subtropical gyre of the South West Pacific Ocean (station 8). Inserts indicate the percentage of L_{FeHS} saturation by iron (dark dots, left panel) and of dFe under $dFe-HS$ (dark squares, right panel).....243

Figure 8. Longitudinal distribution of dissolved iron complexed by humic type ligands ($dFe-HS$, upper panel) and of Chlorophyll a concentration (Chl a, derived from fluorescence, lower panel) in the upper 400 meters over the Lau basin. Location around Panamax and Simone are indicated by volcano pictograms. Colors indicate $dFe-HS$ (expressed in $nmol$ of iron L^{-1}) and Chl a concentrations (in $mg\ L^{-1}$). Note the non linear color scales.....245

Figure 9. Synoptic view of the different processes linking humic substances and iron over the Lau basin.....246

Conclusions & Perspectives

Figure VII.1. Diagramme de dispersion de la concentration (μMC) en substances humiques (SH) mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) couplée à un détecteur de carbone en fonction du coefficient de pente spectral de la matière organique dissoute chromophorique (MODC) ($S_{275-295}$; nm^{-1} ; base de données de la campagne TONGA GPpr14. SEANOE <https://doi.org/10.17882/88169>).....268

Figure VII.2. Chromatogrammes obtenus par CES associée à différents détecteurs (FLD = Fluorescence Detector, UVD = Ultraviolet Detector, OCD = Organic Carbon Detector, OND = Organic Nitrogen Detector) pour une eau de surface du lac Taihu (province de Suzhou, Chine). Figure issue du résumé schématique de Zhang et al. (2022).....269

Figure VII.3. Voltamogrammes de 7,1 mL d'une eau de mer (profondeur 55,7 m) de l'Océan Pacifique Est Central (campagne GEOTRACES US-GP15) pour l'analyse des composés de type thioacétamide (TA) par ajouts dosés par Ad-CSV (temps dépôt 60 s) à pH 2 selon le protocole de Pernet-Coudrier et al. (2013). Les ajouts de TA commerciale ne provoquent pas de coalescence des pics caractéristiques des deux thiols en présence à l'issue du dosage des composés de type TA. Ceci atteste de la possibilité de doser successivement les composés de type TA et de type thiourée à l'avenir lors de l'analyse d'un même échantillon.....270

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1. Intervalles des données des traceurs physico-chimiques pour les différentes masses d'eaux citées pour le secteur du Pacifique. ^aBostock et al. (2010), ^bTalley et al. (2011), ^cKim & Park (2008), ^dPeters et al. (2018), ^eFourrier et al. (2022a), ^fWagener et al. (2018), ^gEmery & Meincke (1986), ^hHartin et al. (2011), ⁱCarter et al. (1986), ^jHayers & Strutton (2013), ^kLocarnini et al. (2018), ^lKey et al. (2002), ^mFielder & Talley (2006), ⁿAnakawa et al. (2009), ^oBehrens et al. (2018), ^pOrsi et al. (1999), ^q(2002), ^rBercovici & Hansell (2016). Les abréviations sont détaillées dans le texte.....80

Tableau I.2. Concentrations (μM) en carbone organique dissous (COD) marin mesuré par combustion catalytique à haute température (CHT) à partir de 1995 dans l'océan Pacifique (adapté de Hansell & Carlson, 1998a, 2013, 2015 ; Ogawa & Tanoue, 2003).....82

Chapitre II

Tableau II.1. Limites de détection (LOD), répétabilités de mesures et reproductibilités pour les différents détecteurs associés à la CES dans une matrice d'eau de mer (Rade de Brest, S = 35 psu). Les volumes d'injections sont de 2 mL. Les valeurs manquantes se trouvent en dessous des LOD (Dulaquais et al., 2018b).....106

Tableau II.2. Caractéristiques des deux techniques voltampérométriques, appliquées aux dosages des SHe totales (méthode au molybdène, SHe-Mo) et du complexe fer-humique (méthode au fer, SHe-Fe).....111

Tableau II.3. Composants fluorescents majeurs de la MOD et leurs nomenclatures (Coble, 1996 ; Hudson et al., 2007 ; Parlanti et al., 2000).....124

Chapitre V

Tableau V.1. Intervalles des données des traceurs physico-chimiques pour les différentes masses d'eaux citées pour le secteur du Pacifique. ^aBostock et al. (2010), ^bTalley et al. (2011), ^cKim & Park (2008), ^dPeters et al. (2018), ^eFourrier et al. (2022a), ^fWagener et al. (2018), ^gEmery & Meincke (1986), ^hRafter et al. (2017), ⁱRimbault et al. (2008), ^jHartin et al. (2011), ^kCarter et al. (1986), ^lHayers & Strutton (2013), ^mLocarnini et al. (2018), ⁿKey et al. (2002), ^oFielder & Talley (2006), ^pAnakawa et al. (2009), ^qBehrens et al. (2018), ^rOrsi et al. (1999), ^s(2002), ^tBercovici & Hansell (2016). Les abréviations sont détaillées dans le texte.....176

Abréviations

AA Acides Aminés

AABW Eaux Antarctiques de fond (Antarctic Bottom Waters)

AADL Acides Aminés Dissous Libres

AAHT Acides Aminés Hydrolysables Totaux

AAIW Eaux Antarctique intermédiaires (Antarctic Intermediate Waters)

Ad-CSV Redissolution cathodique suivie par voltampérométrie après adsorption

AF Acides Fulviques

AH Acides Humiques

AOU Apparent Oxygen Utilization

BC_{HS} Capacité Complexante du carbone humique pour le fer

BB Biopolymers by-products

BioDOMPO Biogeochemistry of Dissolved Organic Matter in the Pacific Ocean

BIX Indice Biologique

BP Biopolymères

CAS Coefficient d’Absorption Spectral

CDW Eaux Circumpolaires profondes (Circumpolar Deep Waters)

CES Chromatographie d’Exclusion Stérique

CES-mD Chromatographie d’Exclusion Stérique à multi-dtéction

CHT Combustion catalytique à Haute Température

CLIVAR Climate Variability and Predictability

COD Carbone Organique Dissous

CODL Carbone Organique Dissous Labile

CODR Carbone Organique Dissous Réfractaire

CODSL Carbone Organique Dissous Semi-Labile

COT Carbone Organique Total

CRAM Molécules Alicycliques Riches en groupes Carboxyles

CRM Consensus Reference Materials

CSV Voltampérométrie par Redissolution Cathodique (Cathodic Stripping Voltammetry)

CSV-AdCEL Voltampérométrie par Redissolution Cathodique par Adsorption Compétitive par Échanges de Ligands

CT Carbohydrates Totaux

CTD Conductivité Température Profondeur

Da Dalton ou unité de masse atomique unifiée ($1 \text{ Da} \Leftrightarrow \frac{1}{12}$ de la masse d'un atome de $^{12}\text{C} \Leftrightarrow$ la masse d'un atome d'hydrogène $\Leftrightarrow 1,660\,538\,921 \times 10^{-27} \text{ kg}$) (BIPM 2019)

DCO Détecteur de Carbone Organique

DFe Fer Dissous

DFe-HS Fer complexé aux Substances Humiques

DNO Détecteur d'Azote Organique

DOC Dissolved Organic Carbon

DOM Dissolved Organic Matter

DON Dissolved Organic Nitrogen

DOSY Diffusion Ordered Spectroscopy

DSR Deep Seawater Reference

DUV Détecteur d'Ultraviolets

EA-IRMS Spectromètre de Masse à Ratio Isotopique couplé à un Analyseur Élémentaire

EDM Eau de Mer

eHS Electroactive Humic Substances

EqPIW Eaux intermédiaires du Pacifique Équatorial (Equatorial Pacific Intermediate Waters)

EPS Exopolysaccharides

ESPWC Partie Est des Eaux centrales du Pacifique Sud (Eastern South Pacific Central Waters)

ESSW Eaux Équatoriales de Subsurface (Equatorial Subsurface Waters)

ETM Éléments Traces Métalliques

EUC Sous-courant Équatorial (Equatorial Undercurrent)

FEEM Fluorescence d'Excitation-Émission Matricielle

FeOx Oxyhydroxyde de Fer

FH Fluorescence Humique

FI Indice de Fluorescence

FPM Faible Poids Moléculaire ($< 0,3 \text{ kDa}$)

GA Acide Gallique

GC-MS Spectrométrie de Masse couplée à la Chromatographie Gazeuse

GEOTRACES International Study of the Marine Biogeochemical Cycles of Trace Elements and Isotopes

GF/F Glass Microfiber Filter

GPES General Purpose Electrochemical System software (système de mesures électrochimiques contrôlé par ordinateur)

Gt Gigatonne

GtC Gigatonne de Carbone

GtS Gigatonne de Soufre

HDPE High Density Polyethylene

HIX Indice d'humification

HMW High Molecular Weight (> 10 kDa)

HNLC High Nutrient Low Chlorophyll

HPLC Chromatographie en phase Liquide Haute Performance ou Haute Pression

HPM Haut Poids Moléculaire (> 10 kDa)

HS Humic Substances

IEN Ionisation par Électronébuliseur

IHSS International Humic Substances Society

IPCC Intergovernmental Panel on Climate Change

IR Infrarouge

IUEM Institut Universitaire Européen de la Mer

kDa kilodalton

LCDW Lower Circumpolar Deep Waters

LC-MS Spectrométrie de Masse couplée à la Chromatographie Liquide

LC-OCD Liquid Chromatography coupled to an Organic Carbon Detector

LEFE Les Enveloppes Fluides et l'Environnement

LEMAR Laboratoire des Sciences de L'environnement Marin

L_{Fe} Ligand organique du fer

L_{FeHS} Ligand du fer de type humique

LMW Low Molecular Weight (< 0,3 kDa)

LOD Limit Of Detection

LOQ Limit Of Quantification

MOI Institut Méditerranéen d'Océanologie
 MO Matière Organique
 MOD Matière Organique Dissoute
 MODC Matière Organique Dissoute Colorée
 MODL Matière Organique Dissoute Labile
 MODR Matière Organique Dissoute Réfractaire
 MOD_{SPE} Matière Organique Dissoute extraite sur résine SPE
 MOP Matière Organique Particulaire
 MS Mass Spectrometry
 MTBH 3-méthyl-2-benzothiazolinone hydrazone chlorhydrate monohydrate
 NECC Contre-courant nord-équatorial (North Equatorial Counter-Current)
 NEqPIW Northern Equatorial Pacific Intermediate Waters
 NGCUC Sous-courant côtier néo-guinéen (New-Guinea Coastal Undercurrent)
 NOD Azote Organique Dissous
 NPDW Eaux profondes du Pacifique Nord (North Pacific Deep Waters)
 NPIW Eaux intermédiaires du Pacifique Nord (North Pacific Intermediate Waters)
 OCADS Ocean Carbon and Acidification Data System
 OCD Organic Carbon Detector
 ODF Oceanographic Data Facility
 OMZ Zone de Minimum d'Oxygène
 OND Organic Nitrogen Detector
 OPTIMAG Laboratoire d'Optique et de Magnétisme
 OVH Oxydation par Voie Humide
 PARAFAC Analyse Factorielle Parallèle
 PCRAM Polarisation Croisée et Rotation à Angle Magique
 PES Polyéthersulfone
 PI Principal Investigator
 PPL Plexa and Polymeric (résine SPE pour extraction de composés dissous hydrophobes)
 PPZ Primary Production Zone
 PTFE Polytétrafluoroéthylène (communément appelé Téflon®)

QSU Quinine Sulfate Units
 RCI-TF Résonnance Cyclonique Ionique à Transformée de Fourier
 RGCM Réacteur de *Gräntzel* à Couche Mince
 RMN Résonnance Magnétique Nucléaire
 ROS Espèce réactives de l'oxygène (Reactive Oxygen Species)
 RU Raman Units
 R/V Research Vessel
 SAMW Eaux Subarctiques modales (Subantarctic Mode Waters)
 SD Standard Deviation
 SE Standard Error
 SEC Size Exclusion Chromatography
 SEqC Courant Sud Équatorial (South Equatorial Current)
 SEqPIW Southern Equatorial Pacific Intermediate Waters
 SH Substances Humiques
 SMDE Static Mercury Drop Electrode
 SNHT Sucres Neutres Hydrolysables Totaux
 SPCW Eaux centrales du Pacifique Sud (South Pacific Central Waters)
 SPE Solid Phase Extraction
 SHe Substances Humiques Électroactives
 SOD Soufre Organique Dissous
 SOIW Eaux intermédiaires de l'Océan Austral (Southern Ocean Intermediate Waters)
 SOT Soufre Organique Total
 SRFA Suwannee River Fulvic Acids
 SRHA Suwannee River Humic Acids
 SSR Substances Soufrées Réduites
 TA Thioacétamide
 TgC Téragramme de Carbone
 TI Thermo-ionisation
 TMC Trace Metal Clean
 TOC-V Total Organic Carbon Analyzer

TONGA shallow hydroThermal sOurces of trace elemeNts : potential impacts on biological productivity and the bioloGicAl carbon pump

UAO Utilisation Apparente de l'Oxygène

UBO Université de Bretagne Occidentale

UCDW Upper Circumpolar Deep Waters

UF Ultrafiltration

UV Ultraviolet

UVD Ultraviolet Detector

WSPWC Partie Ouest des Eaux centrales du Pacifique Sud (Western South Pacific Central Waters)

WTSP Western Tropical South Pacific Ocean

XAD Résine échangeuse d'ions *Amberlite* (Experimental And Developmental)

Chapitre I

– État des connaissances –

**La matière organique dissoute en
milieu marin : définitions et
concepts. Cas de l’Océan Pacifique.**

I.1. Contexte et définitions

I.1.1. Introduction

La matière organique (MO) est produite par l'ensemble des organismes vivants, terrestres et aquatiques (Parsons, 1963). Elle est répartie de manière inégale sur la planète. Différents réservoirs terrestres naturels de MO sont identifiés : le sol, la biosphère et l'hydrosphère. Dans ce dernier, les océans représentent l'un des plus grands réservoirs de MO (~670 GtC, Hansell, 2013). La MO marine peut être différenciée opérationnellement par une filtration (~0,7 µm) en deux grandes fractions, la MO dissoute (MOD) qui constitue ~90% du réservoir, et la MO particulaire (MOP), les 10% restants (Druffel et al., 1992). Les processus de formation de la MOD marine ne sont pas encore complètement élucidés. La caractérisation et la quantification des sources, des puits, ainsi que la connaissance de sa composition chimique constituent un des défis majeurs en sciences marines (Hansell & Carlson, 2015). La MOD marine est couramment décrite comme un mélange complexe de composés d'origine marine et terrestre (Cawley et al., 2012 ; Maie et al., 2006*b*). Le mélange est constitué de substances de faible poids moléculaire (FPM) comportant des groupements carboxyles et/ou hydroxyles (Broek et al., 2020 ; Mopper et al., 2015 ; Reemtsma et al., 2008 ; Xu et al., 2020), et des biomolécules de plus haut poids moléculaire (HPM) (Cottrel & Kirchman, 2000) comme les polysaccharides (Engel et al., 2004 ; Mühlenbruch et al., 2018), les protéines (Lønborg et al., 2017 ; Maie et al., 2007) ou des macromolécules exocellulaires (Bhaskar & Bhosle, 2005 ; Decho & Gutierrez, 2017 ; Ogawa & Tanoue, 2003). La masse moléculaire de la MOD n'est pas clairement définie du fait de la complexité du mélange de ses composés (Arrieta et al., 2015).

La part de MOD d'origine terrestre résulte de la décomposition du carbone organique sur le long terme (Bauer, 2002 ; Cawley et al., 2012 ; Deutsch et al., 2012 ; Osburn et al., 2016 ; Yamashita et al., 2008). Ce carbone dérive de composés de nature humique (Stedmon et al., 2003), issus de la dégradation de plantes terrestres se solubilisant dans l'eau douce lors du lessivage des sols (Chen & Jaffé, 2014 ; Maie et al., 2006*b* ; Scully et al., 2004). Il est susceptible d'être transporté vers l'océan par les estuaires (Painter et al., 2018 ; Raymond & Bauer, 2001).

La MOD d'origine marine serait apportée d'une part par les macroalgues et lors de la dégradation d'herbiers marins en zone côtière (Cawley et al., 2012 ; Maie et al., 2006*b* ; Prasad et al., 2019). L'autre part, constituée de polysaccharides et de substances protéinées issus du

métabolisme du phytoplancton marin a été mise en évidence dans l'océan global (Bjørnsen, 1986 ; Castillo et al., 2010 ; Thornton, 2014 ; Williams, 1990).

Dans la zone euphotique de l'océan ouvert, la MOD est majoritairement produite par le phytoplancton (cyanobactéries et algues ; Baines & Pace, 1991 ; Berman-Frank & Dubinsky, 1999 ; Fogg, 1983 ; Mykkestad, 2000 ; Nagata, 2000 ; Thornton, 2014 ; Williams, 1990 ; Wood & Van Valen, 1990). Elle provient également des activités de broutage par le zooplancton (Johannes & Webb, 1965 ; Jumars et al., 1989 ; Nagata, 2000 ; Saba et al., 2009). La majeure partie de la MOD nouvellement produite est labile (MODL, ou très réactive). Elle est rapidement consommée par les bactéries hétérotrophes, qui représentent en moyenne 50% de la production primaire mondiale (Cherrier et al., 1996). Cette absorption de MOD peut engendrer :

- une production de biomasse (MOP), source de nourriture pour les échelons trophiques supérieurs (Azam, 1998 ; Azam et al., 1983 ; Cho & Azam, 1990) ;
- une minéralisation en nutriments inorganiques (Kähler et al., 2001 ; Lefevre et al., 1996 ; Nixon 1981) et en CO₂ (Hansell & Carlson, 2001) ;
- une production de MOD réfractaire (MODR, ou non réactive), opérationnellement définie comme inaccessible ou résistante à la dégradation microbienne rapide (Baltar et al., 2021 ; Osterholz et al., 2015).

Le contenu en carbone de la MOD océanique (~660 GtC, Hansell & Carlson, 2015) est comparable à celui de l'atmosphère (>810 GtC, IPCC, 2013). Il est admis que la bioréactivité du carbone organique dissous (COD) océanique peut fortement influencer les changements globaux (Hedges, 1992 ; Siegenthaler & Sarmiento, 1993). Des modifications de l'abondance de ce réservoir de carbone peuvent avoir un impact considérable sur les teneurs en oxygène et en CO₂ atmosphériques (Fakhraee et al., 2021). De ce fait, le rôle du COD marin en tant que puits de carbone océanique est débattu de nos jours (Jiao et al., 2010 ; Lønborg et al., 2020 ; Mopper & Kieber, 2000 ; Ogawa & Tanoue, 2003 ; Wagner et al., 2020). En effet, le COD est considéré comme une composante majeure du transfert de carbone sous la zone euphotique (Druffel et al., 1992). Une fraction majoritaire se révèle réfractaire (CODR) à la dégradation microbienne dans l'océan (~642 GtC, Hansell & Carlson, 2015). Cette récalcitrance résulterait probablement de la combinaison de plusieurs phénomènes. À titre d'exemple, une dégradation microbienne importante du COD multiplie sa diversité moléculaire et isomérique. D'autre part, l'importance de la dilution et donc la très faible concentration en COD le rendrait inaccessible

aux bactéries (Arrieta et al., 2015). Ceci empêche une dégradation plus poussée de ce COD, diminuant ainsi sa biodisponibilité (Cai et al., 2019 ; Fakhraee et al., 2021 ; Hawkes et al., 2018 ; Leyva et al., 2019 ; Osterholz et al., 2015 ; Riedel & Dittmar, 2014 ; Traving et al., 2017 ; Zark & Dittmar, 2018 ; Walter et al., 2018). D'autres mécanismes sont toujours en discussion, comme la sulfuration abiotique de certains composés, préservant le COD labile des processus microbiens (Anderson & Pratt, 1995 ; Arnosti et al., 2018 ; Gomez-Saez et al., 2016, 2020, 2021 ; Pohlabein et al., 2017 ; Powers et al., 2021).

L'implication de la MOD marine est établie dans de nombreux processus en biogéochimie (Amon & Meon, 2004 ; Hansell & Carlson, 2015). En effet, la MOD peut contrôler la spéciation des métaux traces micro-nutritifs (*e.g.* Fe, Cu, Co) (Dulaquais et al., 2018a ; García-Otero et al., 2013 ; Mantoura et al., 1978 ; Moore et al., 2013), éléments indispensables au développement du phytoplancton marin (Ho et al., 2003 ; Sunda, 1989). La MOD peut également interagir avec des radionucléides (*e.g.* ^{234}Th , ^{233}Pa , ^{210}Pb , ^7Be) (Chuang et al. 2015 ; McCarthy et al. 1998), étudiés au cours des dernières décennies comme proxys de différents processus océaniques (Baskaran, 2011 ; Broecker & Peng, 1982). Des processus biotiques (Christie-Oleza et al., 2017 ; Clark et al., 1998 ; Conan et al., 2007) et des réactions photochimiques (Miller & Moran, 1997 ; Moran & Zepp, 1997 ; Nelson et al., 2004 ; Ortega-Retuerta et al., 2007) génèrent une reminéralisation de la MOD en nutriments inorganiques.

Une fraction de la MOD est décrite comme chromophore (MODC). Elle absorbe la lumière en surface (les UVA-UVB et la lumière visible 280 – 700 nm) et peut également fluorescer (Chen & Bada, 1992 ; Nelson & Siegel, 2013). Sa présence peut donc limiter la pénétration et par conséquent la biodisponibilité de la lumière, impactant directement le développement des bactéries et la productivité phytoplanctonique (Herndl et al., 1993 ; Smith et al., 1992a). La MODC régule également la production de gaz comme le CO_2 , le CO, le H_2O_2 ou l'oxysulfure de carbone (OSC) (Andrews et al., 2000 ; Clark et al., 2004 ; Johannessen & Miller, 2001 ; Miller & Zepp, 1995 ; Reader & Miller, 2011 ; Zafirou et al., 2008 ; Zepp et al., 2007). La présence de MODC peut impacter la précision des observations satellitaires de la chlorophylle marine, et donc biaiser l'estimation de la production primaire à l'échelle de la planète (Siegel et al., 2005a&b). Dans l'environnement marin, la MODC afflue des continents et se mélange au pool autochtone (Murphy et al., 2008 ; Stedmon & Markager, 2001). Ce dernier résulte de l'activité microbienne marine (Chen et al., 2004 ; Gonelli et al., 2003 ; Hernes & Benner, 2003 ; Miller & Moran, 1997) et une partie anthropogène substantielle dérive d'activités humaines (Kieber et al., 2006 ; Tzortziou et al., 2015).

L'intérêt grandissant pour la caractérisation de la MOD a généré de nombreuses avancées fondamentales en chimie analytique. Les analyses quantitatives et qualitatives de la MOD sont notamment réalisées par des techniques spectroscopiques comme la fluorescence d'excitation-émission matricielle (FEEM) couplée à l'analyse factorielle parallèle (PARAFAC) (Guillossou et al., 2021 ; Mounier et al., 2011 ; Stedmond & Markager, 2005 ; Yamashita et al., 2008). Ces outils sont souvent couplés à la spectroscopie de fluorescence UV (Kowalczyk et al., 2009), de résonance magnétique nucléaire (RMN) multidimensionnelle (Dittmar et al., 2006) ou de masse à résonance cyclonique ionique à transformée de Fourier (RCI-TF) (Dittmar et al., 2009 ; Koch et al., 2008). Plus récemment, la chromatographie d'exclusion stérique (CES) couplée à divers détecteurs a permis de préciser le spectre de classes de taille des molécules au sein de la MOD (Amy & Her, 2004 ; Dulaquais et al., 2018b ; Huber et al., 2011 ; Warton et al., 2008).

Des techniques d'extraction et de purification de la MOD ont également été perfectionnées afin d'améliorer l'examen des différentes fractions (Ogawa & Tanoue, 2003). Outre les techniques comme l'osmose inverse ou l'ultrafiltration, il peut être cité l'extraction de la MOD marine sur phase solide (SPE), permettant de dessaler et concentrer la MOD à partir d'échantillons fraîchement collectés et préfiltrés (Dittmar et al., 2008).

I.1.2. Définition opérationnelle de la MOD

En sciences marines, la définition opérationnelle du terme « dissous » est communément admise pour toute substance passant au travers d'un filtre donné (Hansell & Carlson, 2015). Pour l'analyse de substances organiques dissoutes, une taille de pores comprise entre 0,2 et 0,7 μm (Figure I.1, Stemmann & Boss, 2012 ; Stramski et al., 2004 ; Thurman, 1985), est usuellement sélectionnée pour des filtres en microfibres de verre (Whatman GF/F). Cependant, plusieurs types de filtres sont utilisés en sciences marines selon le domaine principal d'application. En effet, il existe un large intervalle de tailles et certaines d'entre elles constituent des exceptions aux composés considérés comme « dissous ». Il peut être cité à titre d'exemple la matière colloïdale ($> 1\text{kDa}$), à la limite du matériel particulaire (Wells, 1998). Une autre caractéristique à prendre en compte est que les cellules planctoniques de petites tailles, en particulier les bactéries, ne sont pas retenues par les filtres en fibres de verre (Taguchi & Laws, 1988). La rétention imparfaite des cellules bactério-planctoniques par ce type de filtre a été discuté par Lee et al. (1995), qui ont montré que 22 à 38% de la biomasse bactérienne totale d'une eau de mer peut passer au travers de ces filtres GF/F. De manière similaire, en l'absence

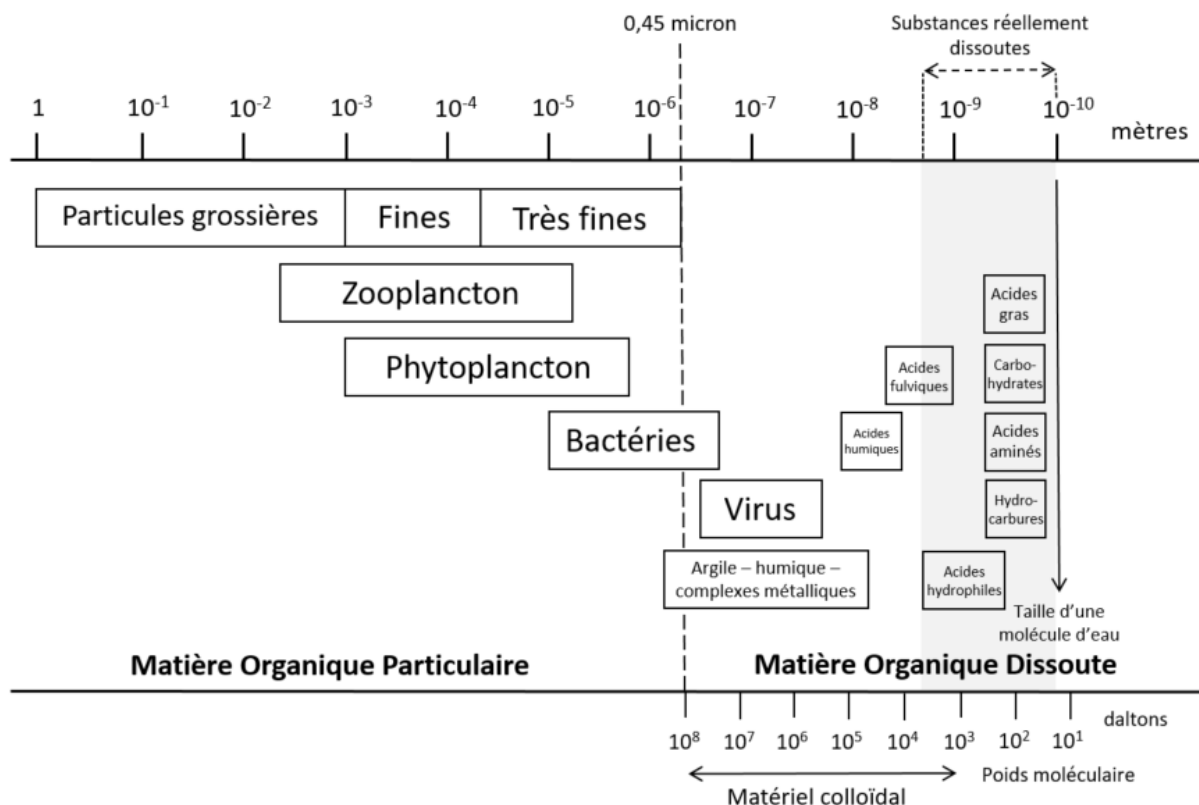


Figure I.1. Échelle de tailles (m) de la matière organique particulaire, dissoute et des composés organiques dans les eaux naturelles. Ici, la frontière physique appliquée entre le dissous et le particulaire est de 0,45 μm (adapté de Stemmann & Boss, 2012 ; Stramski et al., 2004 ; Thurman, 1985).

de tout support physique, 100% des virus passent au travers d'un filtre en fibres de verre (Suttle et al., 1991 ; Thurman, 1985). En résumé, la phase soluble « réelle » de MO n'est pas opérationnellement décrite par l'expression « matière organique dissoute » (Stemmann & Boss, 2012 ; Stramski et al., 2004).

Le poids moléculaire de la MOD n'est pas non plus défini de manière opérationnelle. Historiquement, le consensus général identifiait des substances de FPM coexistant avec des biomolécules de taille croissante (Stramski et al., 2004 ; Thurman, 1985) comme des protéines, des polysaccharides et des macromolécules exocellulaires ; et des ions inorganiques, stabilisant l'association intermoléculaire par la formation de complexes (Mecozzi et al., 2008).

Il est aujourd'hui possible d'identifier des fractions de différentes tailles au sein de la MOD (Warton et al., 2008). Les progrès de la CES couplée à divers détecteurs a permis de les séparer en les quantifiant (Amy & Her, 2004). Un exemple d'assignation des différentes fractions composant la MOD est proposé sur le chromatogramme en Figure I.2 dans les eaux de rivière (Huber et al., 2011). Les biopolymères (BP) correspondent à une fraction de très HPM (> 10 kDa). Cet intervalle de poids moléculaire indique la présence de substances

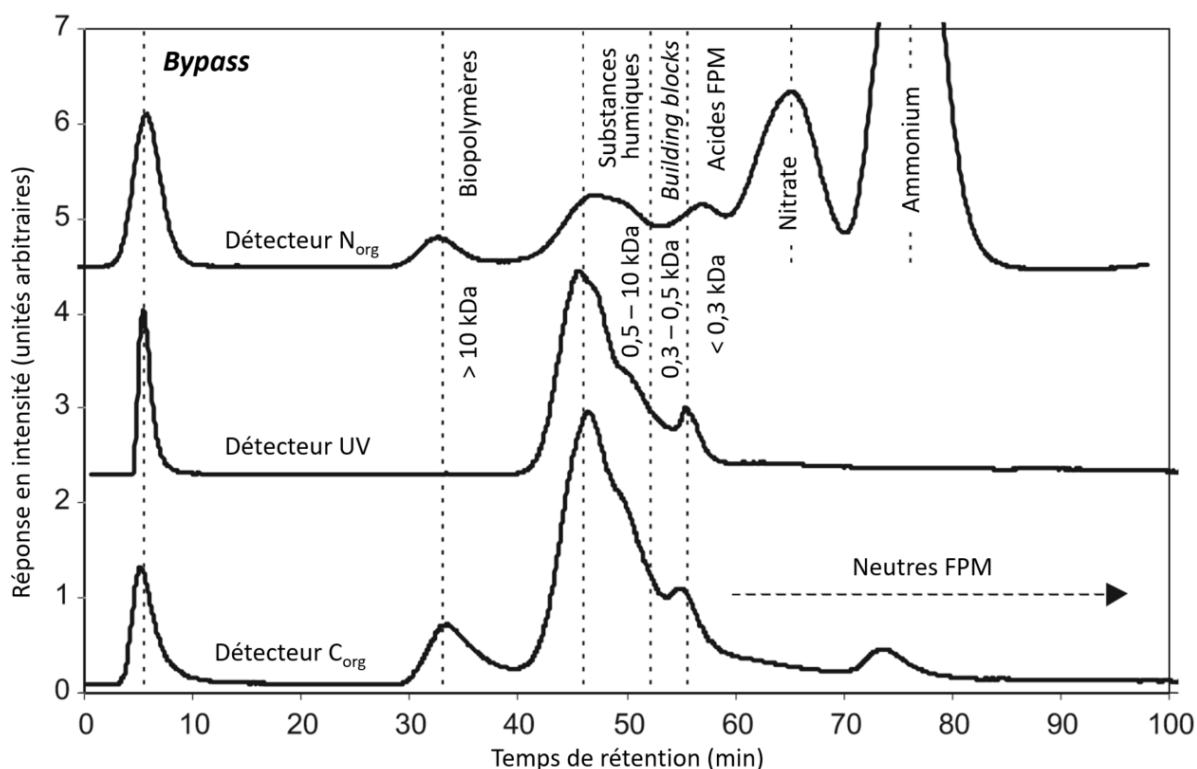


Figure I.2. Chromatogramme d'exclusion stérique DCO-DUV-DNO d'une eau de surface (rivière Pfinz, Karlsruhe, Allemagne) avec la réponse en intensité pour la détection en carbone organique, la détection UV à 254 nm et la détection en azote organique. Le poids moléculaire est exprimé en kDa (1 kDa = 1000 g mol⁻¹). L'abréviation FPM rapporte aux molécules de faible poids moléculaire. Le « bypass » correspond à un pontage effectué avant le transport de la MOD vers la colonne d'exclusion, et permet une quantification en COD, NOD et de l'aromaticité (Huber et al., 2011).

polymériques extracellulaires, en particulier les polysaccharides, de matériel azoté comme les protéines et les sucres aminés (Huber et al., 2011). Les substances humiques (SH) comportent un poids moléculaire plus faible (0,5 – 10 kDa) et représentent la fraction majoritaire de la MOD. De manière opérationnelle, les SH peuvent être divisées en acides humiques (AH), précipitant à pH 1, et en acides fulviques (AF) qui sont solubles dans toute la gamme de pH. Les SH dériveraient des phospholipides (Kowalenko & McKercher, 1971 ; Stott & Martin, 1990), constituants importants des cellules végétales et animales, mais la structure chimique des SH varie en fonction de leur origine (Ertel et al., 1984 ; Dulaquais et al., 2018a). La part terrestre comporte principalement des composés polycarboxyliques aliphatiques et ligneux (Abdulla et al., 2013 ; Khatami et al., 2019 ; Kleber & Lehmann, 2019 ; Krachler et al., 2012). Les molécules alicycliques riches en groupes carboxyles, communément appelées CRAM, représentent une proportion importante des SH marines (Hedges et al., 1992) et la plus importante de la MOD marine de l'océan profond (Benner, 2002). Celles-ci semblent issues de la décomposition de biomolécules (Hertkorn et al., 2006), exposées à la dégradation microbienne dans l'océan intérieur (Tranvik, 1993). Chaque fraction de composés organiques

présentée en Figure I.2 serait issue en partie de la dégradation de la fraction précédente, à l'intervalle de taille supérieur (Huber et al. 2011). Une partie des SH serait formée lors de réactions de condensation, qui dépendent de collisions intermoléculaires des composés issus de la dégradation des BP produits par photosynthèse (Ogawa & Tanoue, 2003). Ces condensations se produisent selon des réactions de Maillard, entre les carbohydrates et les acides aminés (AA) ou les protéines, pour former des mélanoidines (Maillard, 1912). Un tel processus est appelé « humification », mais n'a encore jamais été observé en milieu marin (Ogawa & Tanoue, 2003).

Les « *Building blocks* » (BB) correspondent à des SH de plus FPM (0,3 – 0,5 kDa, Huber et al. 2011), et sont supposément issus de leur fragmentation ou leur dégradation (Jansen et al., 1996). Les acides de FPM (< 0,3 kDa, Huber et al., 2011) contiennent notamment les acides organiques monoprotoniques et les petites SH, alors que les molécules neutres de FPM incluent les mono-oligosaccharides, les alcools, les aldéhydes, les cétones et les osamines (sucres aminés) (Amon & Benner, 1994).

I.1.3. Caractérisation de la MOD en milieu marin

Il n'existe pas de modèle pour la caractérisation de la MOD marine (Minor et al., 2014 ; Nebbioso & Piccolo, 2013). Ses analyses qualitatives et quantitatives résultent du développement analytique de méthodes créées pour l'analyse de la MOD des eaux douces et des sols (Leenheer & Croué, 2003), et souvent appliquées pour un suivi de la qualité des eaux naturelles dans l'environnement ou d'éventuelles contaminations anthropiques (Baghoth et al., 2008, 2011, 2012 ; Leenheer & Croué, 2003 ; Repeta, 2015). Historiquement, le principe d'oxydation par voie humide ou la combustion catalytique à haute température (CHT) étaient appliqués à l'analyse quantitative du carbone organique total (COT) en phase liquide (Menzel & Vaccaro, 1964). La CHT a notamment été adaptée et optimisée pour les matrices d'eau de mer (Sharp, 1973). La quantification globale de la MOD au moyen de ces procédés est depuis longtemps maîtrisée. Des indices globaux, comme par exemple l'indice phénol en colorimétrie, sont employés dans le dosage quantitatif de fractions de composés organiques naturels et de leurs dérivés, ou pour la mise en évidence de pollutions dans les environnements aquatiques (Bruchet et al., 1984).

Dans le contexte de l'analyse de la MOD, une analyse dite « spécifique » implique une caractérisation de ses composés distincts ou leur groupements fonctionnels, alors qu'une analyse « semi-spécifique » quantifie et qualifie à la fois des fractions de composés de la MOD

qui sont définies opérationnellement (Figure I.3). Au cours des dernières décennies, les caractérisations spécifique et semi-spécifique de la MOD ont nécessité un développement de méthodes d'extractions pour l'application à la majorité des techniques d'analyses récentes.

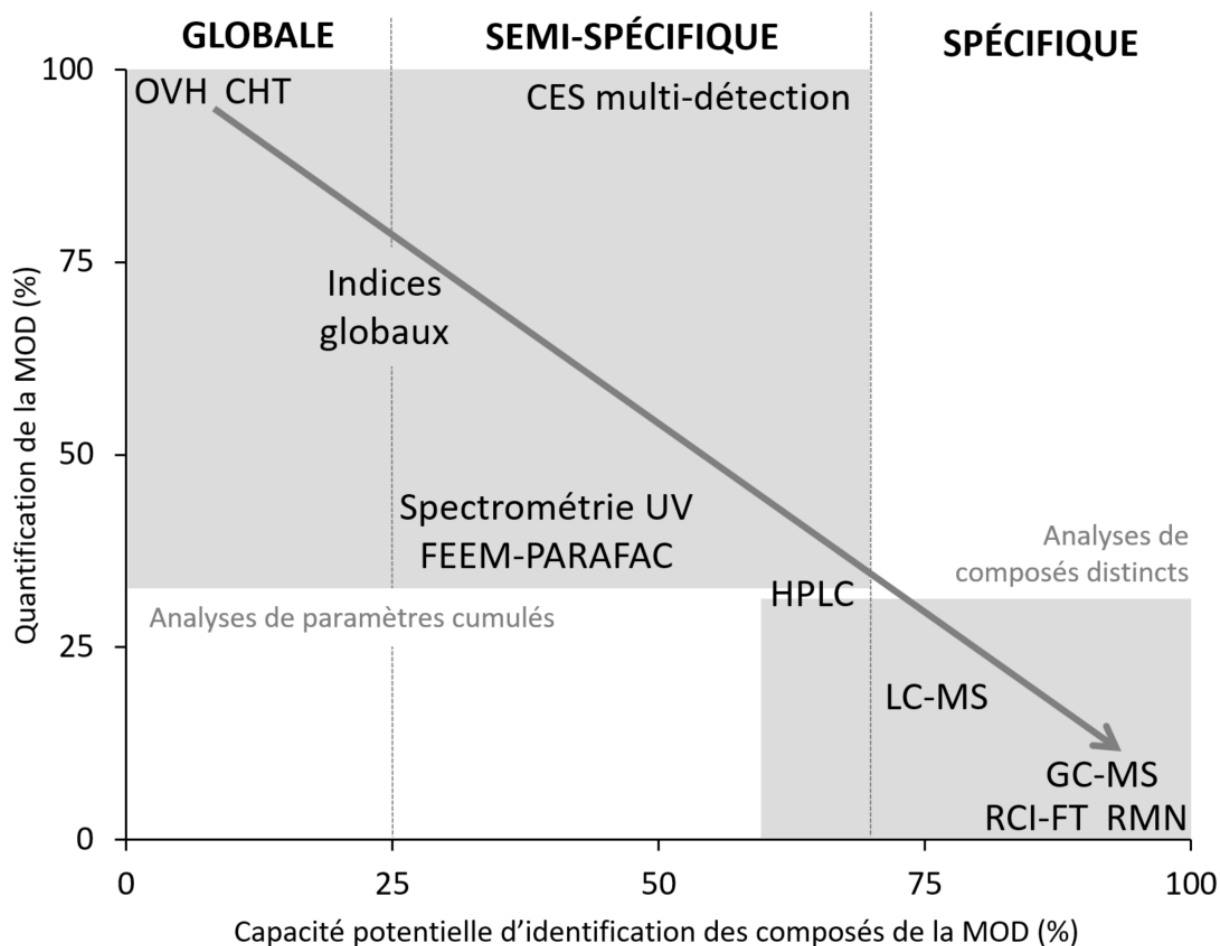


Figure I.3. Estimation de la contribution de différentes techniques, détaillées dans le texte, dans la caractérisation de composés organiques dissous (adapté de www.doc-labor.de).

I.1.3.1. Extraction et purification

Dans l'environnement marin, la MOD a une concentration faible ($0,5 - 1,0 \text{ mgC L}^{-1}$) par rapport aux sels inorganiques qui dépassent ces valeurs de plusieurs ordres de magnitudes. De ce fait, des techniques spécialement conçues sont généralement utilisées pour concentrer la MOD tout en éliminant le sel (Nebbioso & Piccolo, 2013). Des méthodes d'extractions sélectives basées sur la rétention, impliquant des résines XAD (Stuermer & Harvey, 1977), ou des phases stationnaires en C_{18} (Mills & Quinn, 1981), ont été largement employées malgré qu'une part variable mais importante soit perdue du fait d'une rétention incomplète (Perdue & Ritchie, 2003).

L'ultrafiltration est couramment utilisée pour des extractions au travers des pores d'une membrane isolant la MOD des ions les plus petits (Aluwihare et al., 2002 ; Benner et al., 1997 ; Walker et al., 2011 ; Wong et al., 2007). Cette méthode est remarquablement efficace en termes de dessalement, et également employée pour la purification d'eau contenant une quantité excessive de MOD (Tansakul et al., 2011). L'utilisation de cette technique d'extraction en amont de mesures spécifiques nécessite le plus souvent de très larges volumes d'eau (≥ 100 litres). L'association de l'ultrafiltration à des analyses moléculaires a notamment permis d'identifier des hétéro-polysaccharides complexes en tant que composants majeurs de la MOD marine ultrafiltrée (Aluwihare et al., 1997 ; Benner et al., 1992 ; Hertkorn et al., 2006 ; Vernonclark et al., 1995). Cependant, l'ultrafiltration ne permet pas un recouvrement complet du carbone organique (Minor et al., 2014 ; Nebbioso & Piccolo, 2013).

L'osmose inverse résulte de l'amélioration de l'ultrafiltration. Elle est mise en oeuvre de manière similaire en filtrant l'eau au travers d'une membrane retenant une fraction importante de MOD. Néanmoins, dans l'osmose inverse, l'eau est forcée à s'écouler contre le flux osmotique par un gradient de pression. D'autres membranes plus restrictives que dans le cas de l'ultrafiltration sont également employées, offrant une meilleure rétention des ions dans les échantillons de MOD. Ce type de rétentions concerne principalement des ions dérivés de H_4SiO_4 et H_2SO_4 . Le développement de méthodes comme l'osmose inverse couplée à l'électrodialyse (Huguet et al., 2009 ; Jieqiong et al., 2016 ; Koprivnjak et al., 2009) et l'électrodialyse pulsée (Gürtler et al., 2008), ont permis de minimiser la présence de ces impuretés inorganiques. Ces procédés sont rapidement devenus usuels pour la purification de MOD et sont toujours en constant développement et optimisation (Ahunbay et al., 2018 ; Bitaw et al., 2016 ; Eveloy et al., 2017 ; Minor et al., 2014 ; Wu et al., 2016).

Le traitement des sédiments pour permettre l'analyse de leur MO par spectroscopie RMN par polarisation croisée et rotation à angle magique (PCRAM) se base sur un lavage acide par HCl et/ou HF (Gélinas et al., 2001). Cette technique est utilisée en routine, et peut être également couplée à l'isotopie stable pour l'application à l'analyse de la MO (Ikeya & Watanabe, 2016). La PCRAM a également été appliquée à l'analyse par RMN ^{13}C de MOD marine ultrafiltrée, c'est-à-dire en phase solide (Sannigrahi et al., 2005). Néanmoins, l'adoption de méthodes instrumentales sensibles pour l'analyse de la MOD, par exemple la spectrométrie de masse à haute résolution, évite les prétraitements (Sleighter & Hatcher, 2009) et limite donc la formation d'artéfacts dérivés de la concentration de MOD et des modifications de pH

(Zsolnay, 2003). Le développement d'une technique séparative de la MOD à partir de nanotubes de carbone, utilisés en tant que phase stationnaire pour l'extraction sur phase solide (SPE pour « *solid-phase extraction* »), exploite l'affinité de nano-structures pour certains composés organiques en solution (Sanchez-Gonzalez et al., 2012). Ce genre de phases stationnaires permet un rendement d'extraction de 30 à 80% en fonction du type de MOD, et ont une sélectivité spécifique aux fractions de la MOD de FPM (Dittmar et al., 2008 ; Li et al., 2019 ; Sanchez-Gonzalez et al., 2012).

Le questionnement autour de la MOD provenant de sources difficilement accessibles, comme par exemple les aérosols atmosphériques (Birdwell & Valsaraj, 2010 ; Duarte & Duarte, 2011 ; Herckes et al., 2013 ; Wozniak et al., 2020), engendre une évolution des couplages de techniques analytiques, comprenant notamment la RMN, l'infrarouge (IR) ou la spectrométrie de masse. La découverte puis la caractérisation et la quantification de ces sources alternatives sont essentielles pour comprendre le rôle de la MOD dans la dynamique du carbone à l'échelle de la planète (Nebbioso & Piccolo, 2013).

I.1.3.2. Techniques analytiques spécifiques de la MOD

De nombreux problèmes peuvent affecter l'analyse de la MOD, notamment parce que sa séparation moléculaire correcte est délicate (Schijf & Zoll, 2011). On peut parfois observer une hétérogénéité importante lors de la mesure répétée au sein d'un même échantillon. Des interférences mutuelles entre différentes classes de composés, ou encore une tendance à l'association dans les superstructures complexes peuvent exister (Mecozzi et al., 2008 ; Piccolo, 2001). Néanmoins, au cours des dernières décennies, des progrès analytiques ont été effectués. Ces progrès résultent entre autres de l'introduction de la spectrométrie de masse à résonance cyclonique ionique à transformée de Fourier (RCI-TF). C'est l'instrument le plus avancé permettant la détection des composés organiques ionisés, par sa haute résolution et notamment parce qu'il est usuellement couplé à une source d'ionisation non-destructive, comme par exemple l'ionisation par électronébuliseur (IEN) (Figure I.4).

La spectrométrie RCI-FT a permis d'améliorer considérablement la capacité d'identification des molécules composant la MOD (Kim et al., 2003 ; Kujawinski et al., 2002 ; Nebbioso & Piccolo, 2013). Il peut être mentionné deux de ses applications spécifiques : la détection de composés aromatiques déficients en atomes d'hydrogène ou celle des molécules organiques azotées. En effet, le balayage haute résolution de cette technique est efficace pour détecter à la

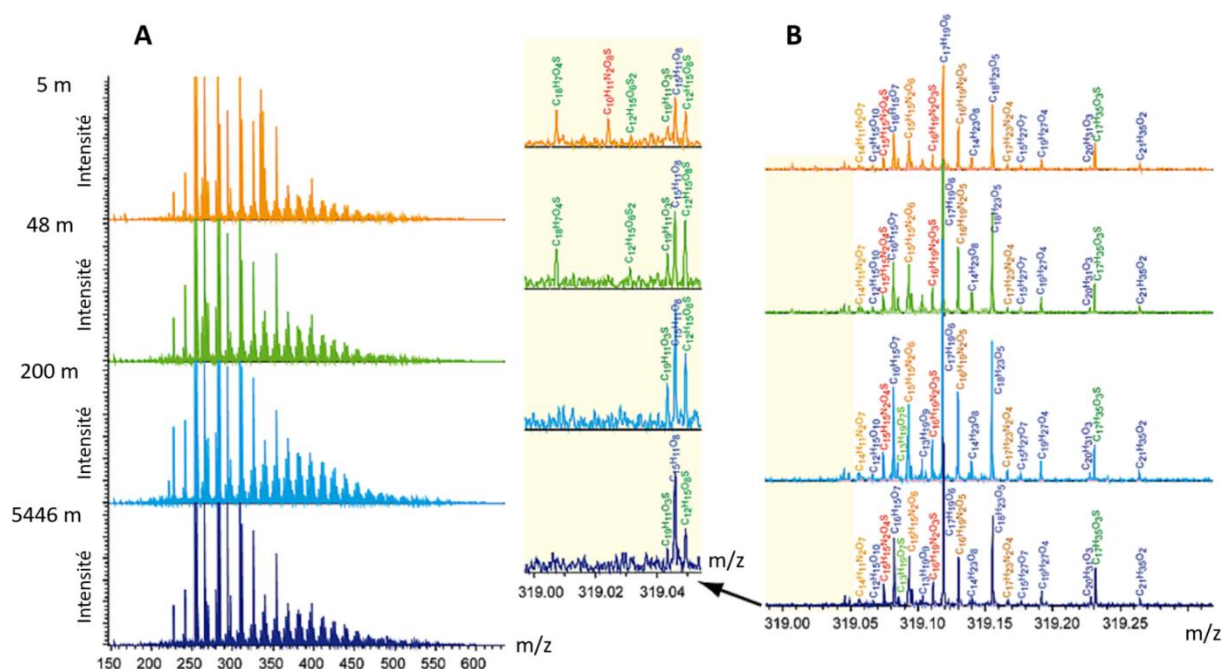


Figure I.4. Exemples de spectres de masse RCI-TF à IEN en mode négatif d'échantillons marins de MOD extraits par SPE à différentes profondeurs de l'océan Atlantique Est. **(A)** : composés aux fractions de tailles de 150 – 650 Da. **(B)** : agrandissement au niveau du rapport $m/z = 319$ des ions négatifs, avec leurs formules moléculaires brutes (Hertkorn et al., 2013).

fois : deux ions spécifiques avec des rapports H:C faibles (*i.e.* $< 0,9$ et $0,25$) impliquant un grand nombre d'équivalents de double liaison et restreignant ainsi les structures possibles à la formation de cycles aromatiques condensés ; mais aussi des ions avec des hétéroatomes comme l'azote (Koch & Dittmar, 2006 ; Simon et al., 2017). Le problème de la spectrométrie RCI-FT est que le couplage supplémentaire avec d'autres techniques est difficile. Un couplage avec la chromatographie liquide n'est possible qu'en mode hors-ligne notamment (Koch et al., 2008). La RCI-FT hors ligne couplée à la HPLC a permis la différenciation de la composition chimique des fractions hydrophobe et hydrophile de la MOD (Liu et al., 2011).

Les techniques multi-détections basées sur la chromatographie en ligne ne sont possibles qu'avec d'autres types de spectromètres de masse. La chromatographie en phase liquide (Mawhinney et al., 2009) ainsi que la CES (Dittmar et al., 2007) se couplent avec la spectrométrie de masse à IEN en mode négatif (analyse des anions). Ceci permet l'analyse des SH dissoutes ou des AF pour comparer diverses sources potentielles de MOD (Patriarca et al., 2018). D'autres spectromètres de masse, dont celle à rapport isotopique, renseigne sur la signature de la MOD en ^{13}C (Alberic, 2011, Venel et al., 2021) et ainsi, permet de caractériser les sources ou puits potentiels de MOD en milieu océanique (Broek et al., 2020 ; Cawley et al., 2012).

La CES couplée à la détection UV traditionnelle (Lepane et al., 2010), à la spectrométrie de masse (Kawasaki et al., 2011), la multi-détection (Huber et al., 2011) et/ou à la fluorescence (Zhang et al., 2022) est également utilisée pour une évaluation qualitative et quantitative de la MOD (Amy & Her, 2004 ; Dulaquais et al., 2018b ; Huber et al., 2011 ; Warton et al., 2008 ; voir Figure I.2). La structure des molécules respectives composant la MOD a également été étudiée par HPLC couplée à la spectrométrie RMN en ligne (Lam et al., 2007 ; Petras et al., 2017 ; Woods et al., 2010, 2012). Enfin, une technique HPLC spécifique, la chromatographie à haute performance par échanges d'anions à détection ampérométrique pulsée, a permis d'étudier la complexité des polysaccharides au sein de la MOD marine de HPM (Engel & Händel, 2011).

Ces techniques en spectrométrie de masse sont devenues usuelles pour l'analyse de la MOD car les molécules organiques dissoutes sont facilement ionisées, en particulier dans le mode « ion négatif ». Cependant, de nombreux verrous analytiques subsistent, en particulier par la présence de composés non-ionisables ne pouvant être caractérisés par spectrométrie de masse. Il a également été montré que l'ionisation des SH d'origine terrestre conduit à des résultats non-reproductibles, en raison des interférences moléculaires résultant d'associations supramoléculaires complexes non homogènes (Engel & Händel, 2011 ; Peuravuori et al., 2007 ; Wickramasekara et al., 2012). La caractérisation spécifique des molécules composant la MOD ne peut donc se limiter aux mesures par spectrométrie de masse, et la structure de ces molécules demeure en grande partie inconnue (Minor et al., 2014 ; Nebbioso & Piccolo, 2013).

La spectroscopie RMN est devenue fondamentale pour déterminer les groupements caractéristiques de la MOD, car l'ionisation n'est pas requise pour l'excitation et la détection de nucléides comme ^1H et ^{13}C . La RMN, en solution ou à l'état solide (Figure I.5), est un outil largement employé en sciences de l'environnement (Abdulla et al., 2010a&b ; Gélinas et al., 2001 ; Paytan et al., 2003 ; Sannigrahi et al., 2005). La structure moléculaire a également été renseignée par RMN bi, tri et quadridimensionnelle (Bell et al., 2015 ; Cao et al., 2018a ; Hertkorn et al., 2013, 2016 ; Kaiser et al., 2003 ; Kim et al., 2003 ; Mao et al., 2012 ; Neilen et al., 2019 ; Repeta, 2015 ; Sandron et al., 2015 ; Woods et al., 2012). Une technique de chromatographie à interactions hydrophiles a également permis une identification (jusqu'à 80 fractions) de composés individuels de la MOD par couplage à la RMN notamment (Woods et al., 2011). Des informations sur les propriétés de diffusion moléculaire de la MOD ont été obtenues par RMN diffusionnelle (ou DOSY pour « *diffusion ordered spectroscopy* ») (Lam &

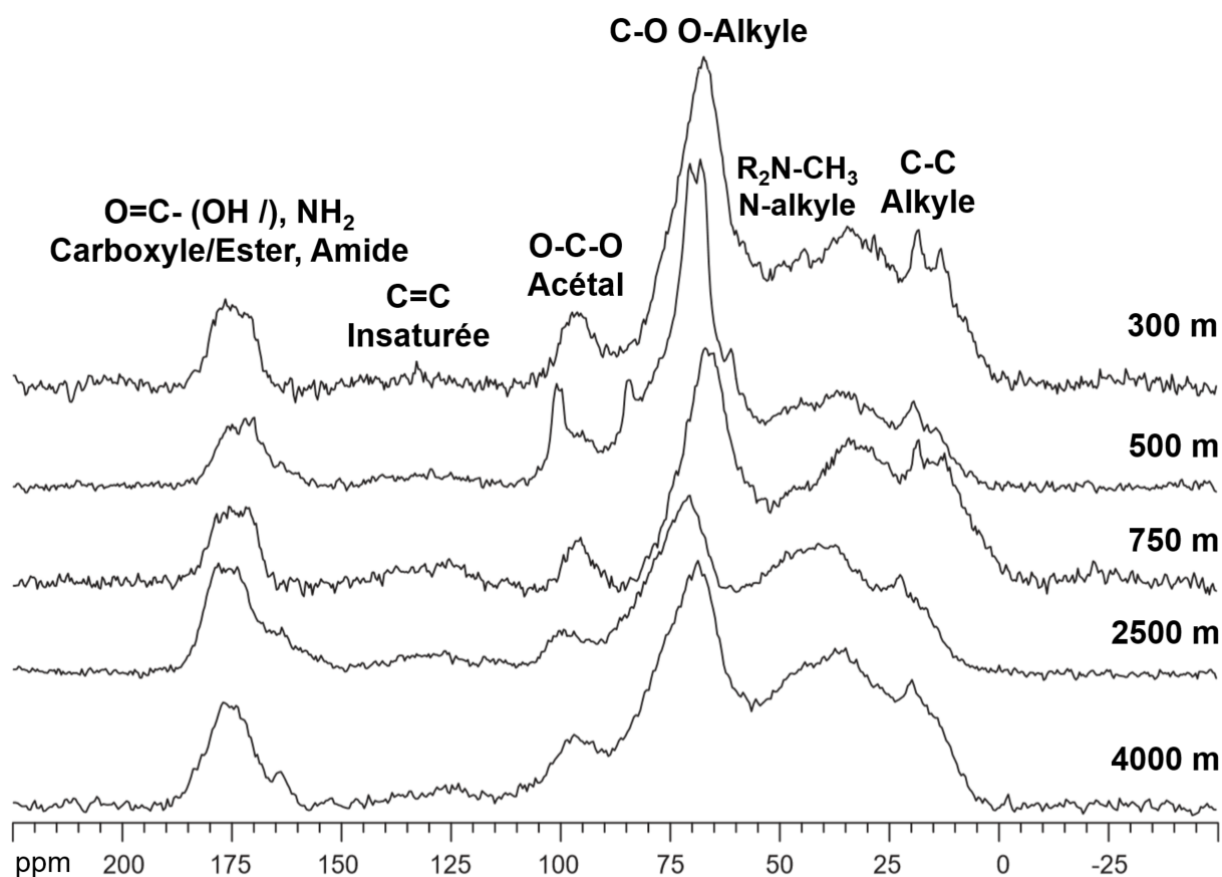


Figure I.5. Exemples de spectres RMN ^{13}C par PCRAM en phase solide pour un échantillon ultrafiltré de MOD d'eau de mer de la station de suivi temporel Aloha (eaux oligotrophes de l'océan Pacifique Nord – Hawaï – 22,75°N ; 158°O) à différentes profondeurs (Sannigrahi et al., 2005).

Simpson, 2009 ; Šmejkalová & Piccolo, 2007), ou des techniques RMN utilisant les temps de relaxation (Conte et al., 2007 ; Conte & Kucerik, 2016 ; Piccolo & Conte, 1998 ; Řezáčová et al., 2019).

Plus récemment, la dissociation induite par collision de molécules déprotonées après séparation sur colonne chromatographique (HPLC) a permis de mieux contraindre la complexité isomérique des molécules de la MOD. Zark & Dittmar (2018) puis Leyva et al., (2019) ont respectivement employés la RMN en complément de la spectrométrie de masse à RCI-TF, et la double spectrométrie de masse à IEN couplée à la RCI-TF par thermo-ionisation (TI) pour apporter des précisions sur ce contenu isomérique, et la structure moléculaire de la MOD.

I.1.3.3. Techniques analytiques semi-spécifiques de la MOD

Les techniques de mesures spécifiques (RMN, RCI-TF...) impliquent le plus souvent des équipements aux coûts élevés, une présence permanente de personnel, d'importants volumes d'eau, et des opérations de maintenance particulières. Ceci peut constituer un frein pour leur utilisation en routine. Les analyses spécifiques de la MOD impliquent également des spectres complexes, un grand nombre de formules brutes, une diversité moléculaire importante et des formes isomères variées au sein d'un même échantillon. Afin de rendre possible l'étude de la MOD sur des campagnes océanographiques avec un nombre important d'échantillons, le développement d'autres techniques permet de réaliser des analyses semi-spécifiques de la MOD. La spectroscopie UV et de fluorescence présentent une importante fiabilité qualitative et quantitative. Un exemple moderne d'instrumentation en termes de fluorimétrie appliquée à la MOD et au COD est *WETStar* (Belzile et al., 2006 ; Ruhala & Zarnetske, 2017). L'avantage principal de ce type d'instruments par rapport aux fluorimètres traditionnels est le gain de précision pour des échantillons non filtrés. Ceci permet l'analyse *in situ* de l'eau en s'affranchissant d'extractions ou de purifications préliminaires. Les mesures *in situ* de la MOD au moyen des fluorimètres *WETStar* sont comparables à celles obtenues par fluorimétrie traditionnelle après filtration (Belzile et al., 2006). Une autre application innovante de la spectrophotométrie pour l'analyse de MOD est le couplage de la spectrofluorimétrie 3D avec la HPLC et l'électrophorèse capillaire (Parlanti et al., 2002). Cette combinaison a notamment permis de différencier la MOD marine de celle des eaux douces, et d'en discuter les origines potentielles.

Des méthodes de quantification de la MOD ont également vu le jour pour un suivi à l'échelle planétaire au moyen de la télédétection (Brezonik et al., 2005). L'intérêt principal est que celle-ci ne nécessite pas d'échantillonnage direct d'eau de surface. Cette technique utilise des combinaisons avec l'UV TOMS (« *Total Ozone Mapping Spectrometer* ») mesurant la réflectivité : l'éclairement scalaire spectral, issu du soleil et descendant à la verticale sous la surface de la mer, pour le calcul du transfert par rayonnement corrigé en présence de nuages. Une combinaison aux SeaWIFS (« *Sea-viewing Wide Field-of-View Sensor* ») en utilisant les algorithmes SeaUV/SeaUVc permet, au regard de la couleur de l'océan, une mesure des coefficients d'extinction spectrale et des coefficients d'absorption par la MODC dans l'océan de surface (Cao et al., 2018b ; Fichot & Miller, 2010 ; Keith et al., 2016). Ce type d'approches a permis de résoudre la contribution de la MODC de surface au pool de MOD total. Néanmoins,

ceci ne permet pas une caractérisation structurale détaillée de la MOD, et l'application de ces méthodes de quantification est limitée aux études environnementales à grande échelle, par exemple pour l'étude des émissions/absorptions de CO₂ (Nebbioso & Piccolo, 2013).

D'autre part, la spectroscopie de fluorescence d'excitation-émission matricielle (FEEM) permet une caractérisation moléculaire de la MOD, à partir du spectre spécifique assigné à chaque type de fluorophore ou chaque fraction qui la compose (Figure I.6) (Coble, 1996 ; Mounier et al., 1999 ; Parlanti et al., 2000). Cette technique, non applicable à la télédétection, est cependant compatible à l'analyse à grande échelle pour un réseau de stations d'échantillonnage, comme décrit par Singh et al. (2010). En effet, le couplage de la FEEM à l'analyse factorielle parallèle (PARAFAC) a permis une différenciation qualitative des fluorophores de la MODC à l'échelle d'une zone estuarienne ou océanique donnée.

L'intérêt des scientifiques pour une telle combinaison s'est ensuite développé, et a pu être appliquée pour diverses zones continentales et océaniques, comme en témoigne la littérature (Guéguen et al., 2011 ; Li et al., 2014 ; Wünsch et al., 2017, 2018 ; Yamashita et al., 2008).

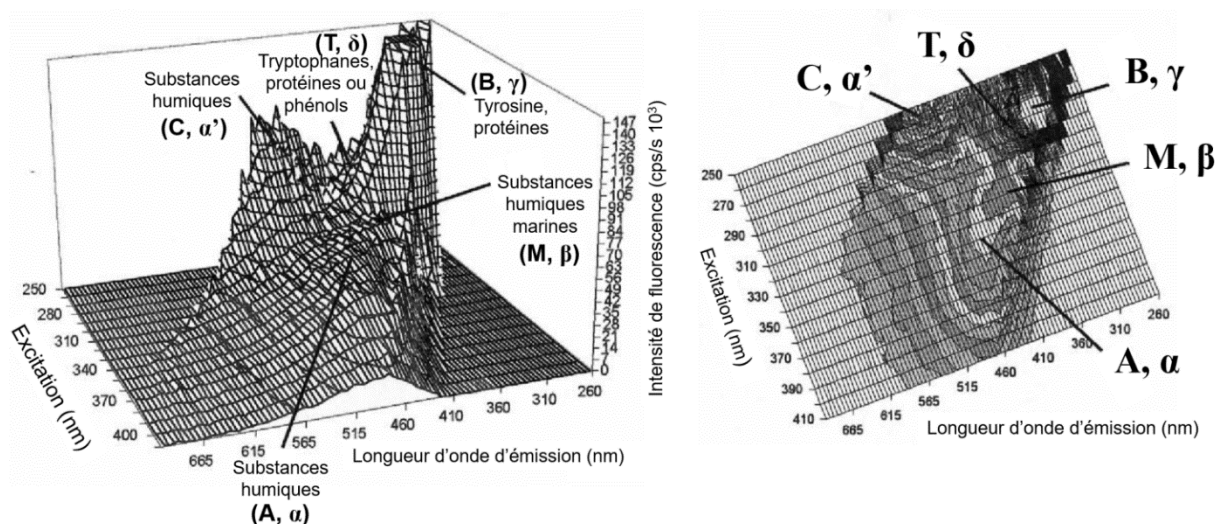
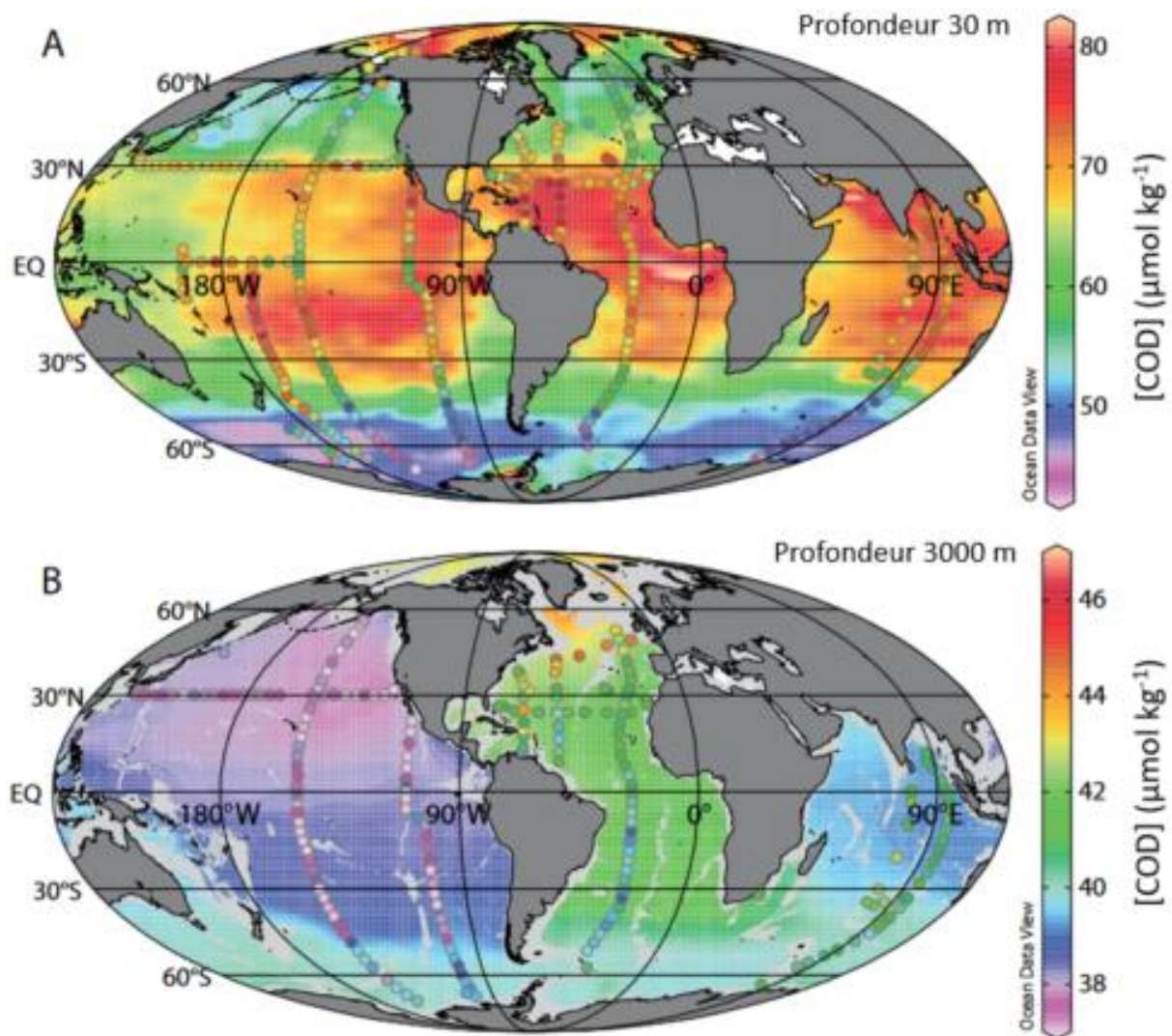


Figure I.6. Exemple de spectre de FEEM pour différents fluorophores de la MOD d'un échantillon d'eau de mer de la Baie de Fresnaye (Manche, Golfe de St-Malo) S 35,3 ; [COD] 1,9 mg L⁻¹ (Parlanti et al., 2000). Les lettres correspondent aux deux nomenclatures de la littérature (Coble, 1996 ; Parlanti et al., 2000).

I.2. La matière organique dissoute marine

I.2.1. Distribution océanique du COD

Le COD est communément employé pour faire l'inventaire de la MOD océanique, du fait qu'il a été reconnu comme l'élément le plus abondant au sein de cette matrice. La distribution en COD dans l'océan mondial et sa dynamique dans les bassins océaniques ont été compilées par Hansell et al. (2009), au moyen des données du programme CLIVAR (climate variability and predictability). Les eaux de surface de l'océan ouvert présentent des concentrations en COD de 70-80 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ dans les système tropicaux et subtropicaux (Figure I.7A). La stratification verticale de la colonne d'eau supérieure favorise une lente accumulation de COD résistant à la



dégradation biologique. Dans le cas particulier des eaux de surface de la gyre du Pacifique Sud l'accumulation du COD serait dû à une très lente dégradation microbienne d'une MO peu aromatique et pauvre en azote (Osterholz et al., 2021). De plus faibles concentrations ($\sim 40\text{-}50 \mu\text{mol kg}^{-1}$) sont observées dans l'océan de surface subpolaire, ainsi que dans l'Océan Austral circumpolaire ($> 50^\circ\text{S}$). Les eaux profondes appauvries en COD sont plus fortement mélangées aux eaux de surface à cette latitude. Une forte stratification de l'Océan Arctique de surface induit un enrichissement en COD par des apports terrigènes de MO tant les flux d'eaux douces y sont élevés (Dittmar & Kattner, 2003). Dans les eaux profondes de l'Océan Atlantique, les concentrations en COD diminuent jusqu'à $40\text{-}45 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (Figure I.7.B) et atteignent $\sim 39 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en profondeur à $25^\circ\text{S} - 50^\circ\text{S}$. Ce gradient méridional est créé par la reminéralisation bactérienne du COD exporté ainsi que la dilution lors du transport vers l'Atlantique Nord. Les gradients de concentrations à 3000 m entre l'Atlantique et le Pacifique suggèrent un apport moins important et une élimination plus lente du COD dans l'Océan Pacifique par les eaux de l'Océan Austral (Hansell & Orellana, 2021). La ventilation profonde induit un export de COD qui est transporté vers les secteurs nord des océans Atlantiques et Pacifique. Les eaux de fond du Pacifique s'appauvrissent progressivement en COD en se déplaçant lentement vers le bassin nord ($\sim 36 \mu\text{mol kg}^{-1}$), la concentration moyenne des eaux circumpolaires du sud étant de $\sim 42 \mu\text{mol kg}^{-1}$. La grande différence avec l'Atlantique Nord est que les masses d'eaux ne sont pas formées localement et sont donc bien plus anciennes dans le Pacifique. Les concentrations de COD dans l'océan profond varient de ~ 34 à $\sim 46 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Différents processus biotiques et abiotiques pourraient être impliqués dans la diminution de COD en profondeur. En effet le vieillissement des masses d'eau s'accompagne d'une augmentation considérable de l'utilisation apparente de l'oxygène (UAO), révélant l'importance des processus hétérotrophes dans la reminéralisation du COD de l'océan profond (Hansell et al., 2009).

I.2.2. Réactivité et composition de la MOD marine

La MOD peut être divisée en un réservoir réfractaire, qui reste relativement stable en fonction du temps, et en un réservoir non-réfractaire, considéré comme labile ou semi-labile. Le pool de MODR représente environ 642 GtC dans l'océan. Les processus physico-chimiques et biologiques, contrôlant la réactivité et la spéciation des composés de la MOD restent peu caractérisés à ce jour (Hansell & Carlson, 2015).

Le temps de résidence du COD labile est de l'ordre de quelques minutes à plusieurs jours, soulignant la consommation rapide d'acides aminés libres dissous (AALD), de

carbohydrates et d'autres acides organiques par les bactéries dans les eaux de surface (Figure I.8a&c). Le pool de COD semi-labile (CODSL) a un temps de résidence plus long sur l'ensemble de la colonne d'eau, de quelques mois à plusieurs centaines d'années, soulignant le fait que certains de ses composés sont relativement résistants à l'oxydation microbienne. Par ailleurs, une datation au ^{14}C a permis de mettre en évidence l'existence du pool réfractaire à la dégradation biologique, et de situer son âge moyen dans un intervalle de 4000 à 6000 ans dans le Pacifique Nord central, excédant ainsi le temps de circulation océanique (de l'ordre du millénaire) (Williams & Druffel, 1987). Le COD réfractaire semble donc contribuer

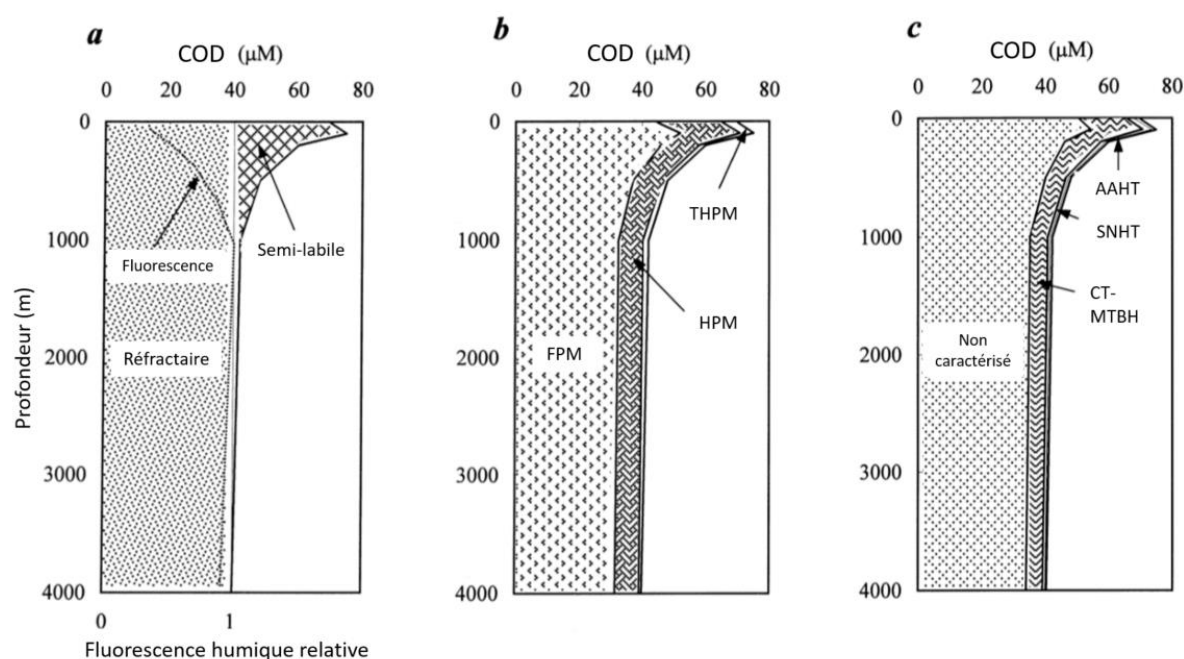


Figure I.8. Distributions verticales générale du carbone organique dissous (COD) marin (μM) en fonction de la profondeur (m) ; avec (a) la répartition théorique de la réactivité biologique du COD ; (b) sa distribution en fonction de sa taille & (c) sa composition chimique globale. La quantité totale de COD représente la concentration moyenne mesurée par combustion catalytique à haute température (CHT), pour différentes régions océaniques dont celles reportées dans le Tableau I.1, comprenant des zones tempérées, subtropicales et équatoriales, en excluant le cas particulier des océans polaires. Les sections impliquées et leurs coordonnées ont été compilées dans la revue écrite par Ogawa & Tanoue (2003). Le profil vertical (a) de la fluorescence du matériel humique (Ex : 320 ou 350 nm, Em : 450 nm) indique sa tendance globale pour les régions océaniques de la Mer des Sargasses et du Pacifique Nord (Chen & Bada, 1992 ; Mopper et al., 1991). En (b), le COD se distingue en trois classes de taille : faible poids moléculaire (FPM, <1 kDa), haut poids moléculaire (HPM, 1-10 kDa) et très HPM (THPM, >10 kDa), collecté par ultrafiltration (Benner et al., 1997 ; Ogawa & Ogura, 1992). En (c), le COD est classé en trois composants chimiques : les acides aminés hydrolysables totaux (AAHT) par chromatographie en phase gazeuse à haute performance (HPLC) (Lindroth & Mopper, 1979), les sucres neutres hydrolysables totaux (SNHT) mesurés par HPLC (Skoog & Benner, 1997) et les carbohydrates totaux (CT) mesurés par la méthode au 3-méthyl-2-benzothiazolinone hydrazone chlorhydrate monohydrate (MTBH) (Pakulski & Benner, 1992). La fraction « non-caractérisée » du COD est obtenue par soustraction de la quantité de carbone contenue dans les AAHT et les CT (comprenant les SN) à la quantité de COD totale. Ces profils de COD indiquent des valeurs représentatives et permettent de visualiser des distributions océaniques types (Ogawa & Tanoue, 2003).

minoritairement à la dynamique du cycle global du carbone. Par contre, il a un rôle potentiellement important dans la séquestration du carbone fixé dans l'océan (Ogawa & Tanoue, 2003).

Le découplage entre les réservoir labiles et réfractaires du COD marin diminue en fonction de la profondeur (Figure I.8a) (Cherrier et al., 1996 ; Kirchman et al., 1993). Si la concentration conservative du COD réfractaire dans la couche aphotique est étendue à la section entière, le COD semi-labile se visualise par l'excès de COD en surface (Carlson & Ducklow, 1995). La concentration en COD dans les couches profondes de l'océan est en moyenne $\sim 40 \mu\text{M}$, alors que sa concentration en surface varie entre ~ 60 et $80 \mu\text{M}$ (Hansell & Carlson, 2015 ; Ogawa & Tanoue, 2003) ; à l'exception de l'Océan Austral, comportant de plus faibles teneurs (*i.e.* $< 60 \mu\text{M}$, Carlson et al., 1998, 2000 ; Doval & Hansell, 2000 ; Hansell & Carlson, 1998a ; Kähler et al., 1997 ; Ogawa et al., 1999 ; Wedborg et al., 1998 ; Wiebinga & de Baar, 1998). De ce fait, l'accumulation de la fraction semi-labile du COD représente 20 à $40 \mu\text{M}$ dans l'océan de surface (Ogawa & Tanoue, 2003). Ceci constitue quantitativement la portion mineure du COD marin total ($< 10\%$ du stock de carbone) mais un flux de carbone potentiellement important. Hansell & Carlson (1998b) ont estimé que la production de COD semi-labile nette globale représente 17% de la production nouvelle globale de l'océan ($= 1,2 \text{ Gt an}^{-1}$).

Les concentrations en COD ont longtemps été considérées uniformes dans l'océan profond, en admettant que celui-ci dériverait de l'activité microbienne sous forme de résidus résistants à une dégradation plus poussée (Barber, 1968). Plus tard, au cours de l'analyse globale des océans, des gradients de concentrations de COD ont été mis en évidence. Un gradient de $14 \mu\text{M}$ en COD au départ de l'Atlantique Nord, région de formation des eaux profondes jusqu'à leur terminus dans le bassin Nord Pacifique, permettra d'envisager une décomposition à long terme du COD le long du courant profond global. Toutefois, ces analyses indiquaient de légers incréments de la concentration en COD aux moyennes latitudes de l'Hémisphère Sud, suggérant également des apports à l'océan profond (Hansell & Carlson, 1998a).

Les SH représentent jusqu'à plus de 50% du COD océanique sous la couche euphotique (Dulaquais et al., 2018a) et comportent des propriétés optiques dans l'environnement aquatique (Coble, 2007). Par exemple, les distributions zonales et verticales de la fluorescence humique (FH) de la MODC ont également été renseignées dans l'océan (Coble, 1996 ; Heller et al., 2013 ; Jørgensen et al., 2011 ; Yamashita & Tanoue, 2008, 2009). Au regard de la Figure I.8a,

la FH océanique est relativement faible en surface et augmente avec la profondeur (Chen & Bada 1992 ; Mopper et al., 1991). Il a été montré que la FH est positivement corrélée avec l'utilisation apparente de l'oxygène (UAO). Ces observations pourraient témoigner d'une production *in situ* de SH par la respiration de MOD, entraînant l'accumulation de SH marines dans l'océan profond. Néanmoins, la FH n'a pas été définie de manière universelle et le manque de quantification rend ce type de données difficilement interprétable (Boyle et al., 2009 ; Chanudet et al., 2006 ; Fillela, 2009, 2010 ; Penru et al., 2013). D'autres familles de composés fluorescents et indices de fluorescences de la MOD peuvent également être étudiés.

I.2.2.1. Fluorescence de la MOD océanique

La fluorescence de la MOD aide à l'identification (analyse qualitative) des processus biogéochimiques la transformant le long de la colonne d'eau. Elle est utilisée comme proxy dans l'étude de la qualité de l'eau (Coble, 2007 ; Fichot & Benner, 2011), pour retracer son origine (Fellman et al., 2010 ; Osburn et al., 2016) et est un indicateur des transformations biologiques et (photo)chimiques de la MOD (Del Vecchio & Blough, 2002 ; Helms et al., 2013 ; Osburn et al., 2016). Peu de profils verticaux des fluorophores de la MOD océanique ont été décrits jusqu'à présent. Les intensités de fluorescence de trois fluorophores différents ont été mesurées le long de la colonne d'eau de différentes zones de l'Océan Arctique (Figure I.9A, B & C ; Chen et al., 2017). Les composés de types tryptophanes et tyrosines sont représentatifs d'AA protéinogènes. Leur fluorescence, maximum en zone mésopélagique (Figure I.9A & B), a été associée à une accumulation de composés issus de l'activité planctonique en milieu marin (Chen et al., 2017). Le phénomène d'extinction de fluorescence induit par l'exposition aux UV solaires pourrait expliquer les minimums d'intensité pour les fluorophores en surface (Chen et al., 2013 ; Poulin et al., 2014 ; Yamashita & Jaffé, 2008).

Trois indices de fluorescence permettraient également de tracer les sources de MOD (Figure I.9D, E & F). L'indice de fluorescence (FI) est utilisé en ce sens pour différencier l'origine microbienne ($FI > 1,9$) ou terrestre ($FI < 1,4$) de la MOD (McKnight et al., 2001). Celui-ci tend à démontrer une origine microbienne de la MOD dans l'Océan Arctique le long de la colonne d'eau (Figure I.9D ; Chen et al., 2017). L'indice biologique (BIX) confirmerait ces observations (Figure I.9E) avec un maximum d'activité en zone mésopélagique. Celui-ci augmente avec la fraîcheur ou la labilité de la MOD (Huguet et al., 2009). Une corrélation a été démontrée avec la fluorescence de type tryptophane et tyrosine, confirmant l'origine biologique *in situ* de ces AA dissous (Chen et al., 2017). Le degré d'humification de la MOD est décrit par l'indice humification (HIX ; Zsolnay et al., 1999). Conformément à la Figure I.9F, la zone

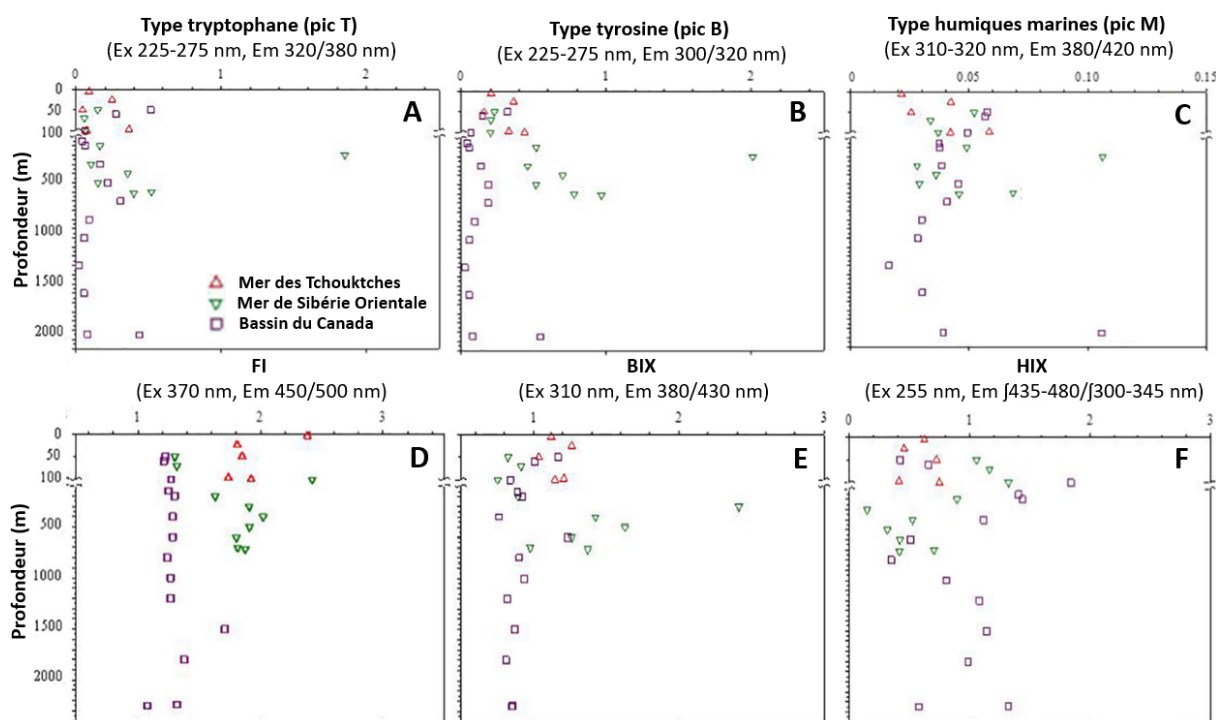


Figure I.9. Profils verticaux de (A) l'intensité de fluorescence de type tryptophane (*Raman Units*, RU), (B) l'intensité de fluorescence de type tyrosine (RU), (C) l'intensité de fluorescence de type humiques marines (RU), (D) l'indice de fluorescence (FI), (E) l'indice biologique (BIX), (F) l'indice d'humification (HIX) dans le secteur de l'Arctique (Chen et al., 2017). La nomenclature des fluorophores (A, B et C) correspond à celle de Coble (1996) associant ces fluorophores à des lettres (T, B et M). Les nomenclatures des trois indices (D,E et F) sont respectivement décrites par Mcknight et al. (2001), Huguet et al. (2009) et Zsolnay et al. (1999).

mésopélagique est le siège du maximum d'humification de la MOD. Le HIX est difficilement interprétable sans analyses complémentaires, car cet indice est très fortement impacté par l'irradiation solaire en surface (Helms et al., 2014 ; Para et al., 2010). Les données présentées ici sont basées sur des observations de mers bordières ou épicontinentales de l'Arctique, océan alimenté par des cours d'eau. Elles ne sont donc pas représentatives du milieu marin hauturier. Par ailleurs, les mesures optiques en-elles mêmes ne fournissent pas d'informations robustes sur la composition de la MOD et doivent être combinées à des analyses supplémentaires. Ceci a été récemment soutenu par un examen critique de la fluorescence qui « n'est pas liée à l'origine biogéochimique, mais existe dans un large éventail d'environnements différents » (Wünsch et al., 2019). D'autres descripteurs de la réactivité de la MOD sont nécessaires pour expliquer la persistance de la majorité de ses composés dans la colonne d'eau.

Les raisons pour lesquelles la MOD est majoritairement réfractaire restent inconnues (Baltar et al., 2021 ; Dittmar et al., 2021 ; Gonsior et al., 2022 ; Luther III et al., 2021 ; Shen & Benner, 2018). Amon & Benner (1996) décrivaient la consommation bactérienne du COD dans

différents systèmes d'eau douce et marins. Leur étude montrait que le COD de HPM est préférentiellement consommé par les bactéries tout environnement confondu. Le matériel réfractaire serait donc composé des fractions de la MOD aux poids moléculaires les moins importants (Amon & Benner, 1994, 1996 ; Koehler et al., 2012 ; Mannino & Harvey, 2000). Ces deux fractions de poids moléculaire isolées sélectivement ont été datées par ^{14}C , donnant leur âge moyen et ainsi un indicateur de leur temps de renouvellement en milieu océanique (Broek et al., 2017, 2020 ; Gonsior et al., 2022).

I.2.2.2. Datation (^{14}C) de la MOD océanique

Dans l'Océan Atlantique Nord, la valeur de surface en $\Delta^{14}\text{C}$ du COD total est de $-186 \pm 4 \text{ ‰}$ (1590 ans avant le présent, « ap ») et diminue le long de la colonne d'eau jusqu'à un minimum de $-438 \pm 4 \text{ ‰}$ (4570 ap) à 850 m (Figure I.10a, Broek et al., 2020). À 2500 m, une légère augmentation en $\Delta^{14}\text{C}$ (pour atteindre $-392 \pm 4 \text{ ‰}$, 3930 ap) est observée. Dans le Pacifique Nord, le $\Delta^{14}\text{C}$ du COD total est appauvri, donc plus âgé à toute profondeur, avec une valeur moyenne de surface de $-227 \pm 14 \text{ ‰}$ (2000 ap). Un minimum de $-544 \pm 10 \text{ ‰}$ est observé dans les échantillons les plus profonds (6240 ap). Le COD de HPM comporte des valeurs de $\Delta^{14}\text{C}$ plus enrichies (plus récent) que celles du total le long de la colonne d'eau dans les deux océans représentés. Par ailleurs, le $\Delta^{14}\text{C}$ du COD de FPM est appauvri (plus âgé) comparé au COD total le long de la colonne d'eau dans les deux bassins. Dans l'Atlantique Nord, le $\Delta^{14}\text{C}$ du COD_{SPE} varie de la même manière que celui du COD total. Une moyenne de $-323 \pm 12 \text{ ‰}$ (3120 ap) est observée en surface, un minimum est atteint à 850 m ($-467 \pm 23 \text{ ‰}$, 5050 ap)

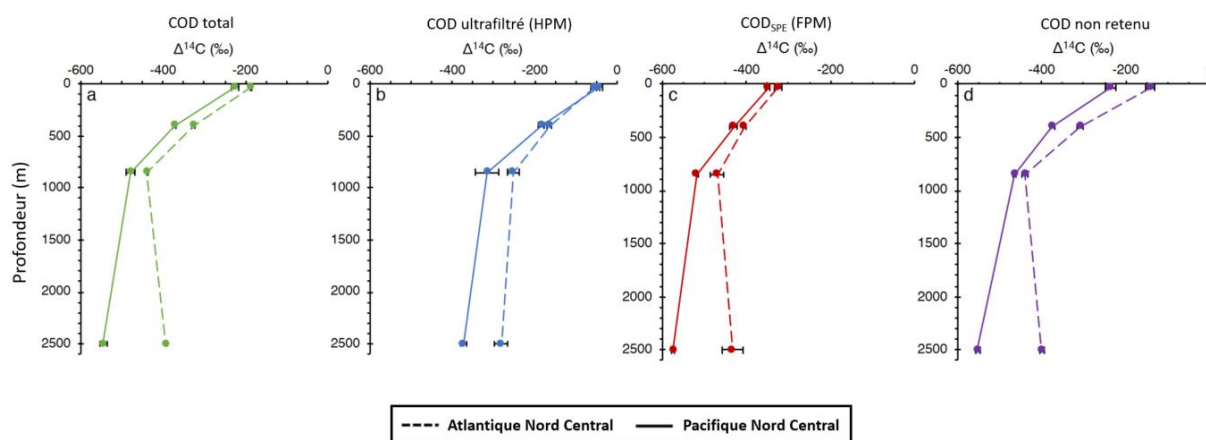


Figure I.10. Profils verticaux des contenus en carbone 14 ($\Delta^{14}\text{C}$) du COD total (a), du COD extrait par ultrafiltration (HPM, b), par résine SPE (FPM, c) et du matériel non retenu par les deux modes d'extraction (calculé par différence, d). Les lignes pointillées correspondent à des échantillons de l'Atlantique Nord Central et les lignes pleines au Pacifique Nord Central (Broek et al., 2020).

avant un léger gain en profondeur ($\Delta^{14}\text{C} = -437 \pm 37 \text{ ‰}$, 4530 ap, Figure I.9c). Dans le Pacifique Nord, le $\Delta^{14}\text{C}$ moyen du COD de FPM est relativement appauvri par rapport à l'Atlantique le long de la colonne d'eau ($-350 \pm 9 \text{ ‰}$, 3380 ap, Figure I.9c). Un minimum de $-573 \pm 6 \text{ ‰}$ (6770 ap) est observé dans les échantillons profonds (2500 m). En tenant compte des erreurs de mesures, le $\Delta^{14}\text{C}$ du COD non retenu est équivalent au COD total dans les deux océans sur toute la colonne d'eau (Figure I.9d). Cette approche a permis une différenciation du COD ultrafiltré, représentatif du **HPM qui peut donc être considéré relativement jeune**, et celui extractible sur résine SPE, représentatif du **FPM et qui peut être considéré très ancien dans l'océan ouvert**.

I.2.2.3. Composition élémentaire – rapports C/N de la MOD

L'étude de la labilité de la MOD peut également être caractérisée par son contenu en azote (Vallino et al., 1996). Du fait des très faibles concentrations en azote organique, les études rapportant les rapports C/N des composés spécifiques de la MOD sont très rares dans l'océan ouvert. Une approche par fraction de taille a également été proposée par Broek et al. (2020 ; Figure I.11).

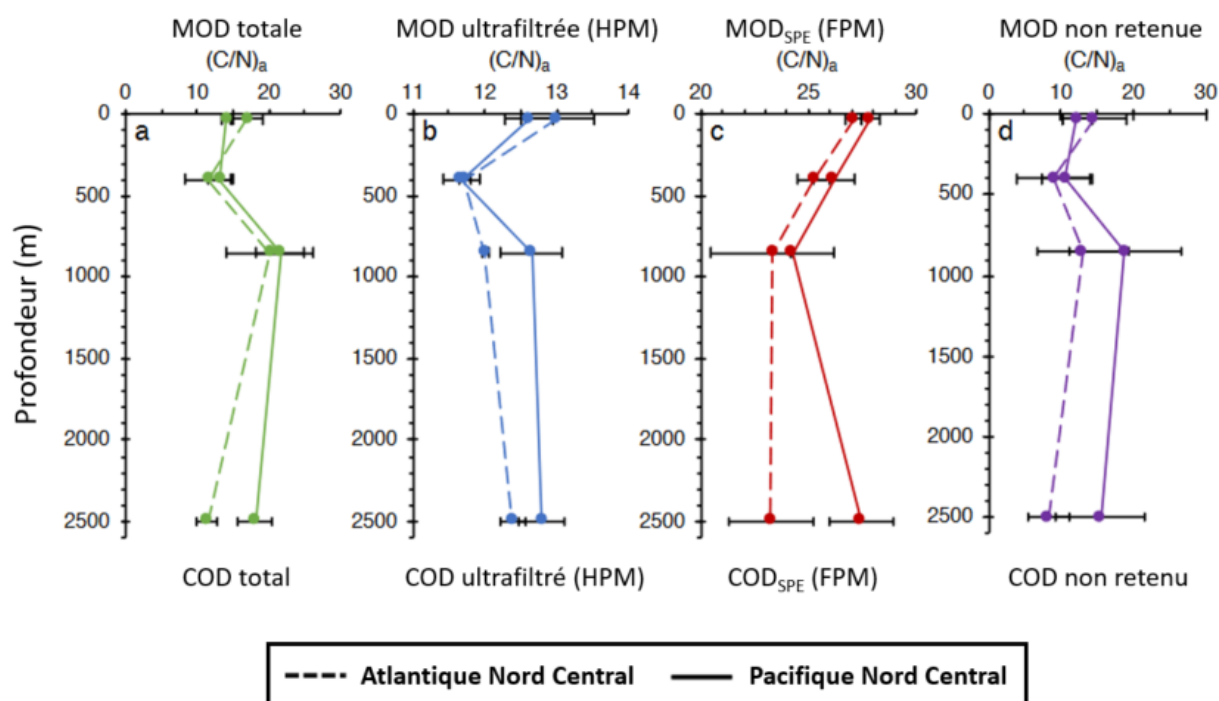


Figure I.11. Profils verticaux des rapports élémentaires carbone/azote (C/N_a) de la MOD totale (a), de la MOD extraite par ultrafiltration (HPM, b), par résine SPE (FPM, c), et du matériel non retenu par les deux modes d'extraction (calculé par différence, d). Les lignes pointillées correspondent à des échantillons de l'Atlantique Nord Central et les lignes pleines au Pacifique Nord Central (Broek et al., 2020).

Les rapports élémentaires (atomiques) carbone/azote (C/N)_a de la MOD totale, ultrafiltrée de HPM et extraite par résine SPE soit de FPM présentent des profils verticaux différents dans l'océan. Les rapports C/N moyens de la MOD totale sont de 16 ± 4 (Figure I.11a). Les erreurs sur les mesures sont relativement importantes en raison de la combinaison des incertitudes élevées des valeurs de [COD] et de concentration en azote organique dissous (NOD). Par conséquent, il est impossible d'observer de réelles variations sur la colonne d'eau. Ceci reflète la difficulté de mesurer de manière fiable les rapports C/N au sein de la MOD océanique. Il n'y a pas de différence entre les bassins en termes de rapports C/N , mis à part à 2500 m, où une valeur moyenne plus haute a été observée (18 ± 3) dans le Pacifique Nord Central en comparaison à l'Atlantique (11 ± 2). Les rapports C/N de la MOD de HPM sont en moyenne plus faibles que ceux de la MOD totale ($11 - 14$) et ne présentent pas de variation notable sur la colonne d'eau ou de différence entre les océans présentés. Par ailleurs, les rapports C/N de la MOD de FPM sont plus élevés que ceux de la MOD totale et de HPM. Ils sont élevés en surface et diminuent dans la partie supérieure de la colonne d'eau. Une différence significative en C/N ($t = 4,41$; $df = 10$; $p \leq 0,01$) est observée entre le Pacifique dont les valeurs sont plus élevées ($28,5 \pm 1,5$) que dans l'Atlantique Nord (24 ± 2) à 2500 m (Figure I.11b). Une MOD de FPM aux C/N plus forts témoignerait de la quasi absence de substrats azoté et donc de la réfractabilité de cette fraction de taille dans la colonne d'eau (Figure I.11c).

I.2.2.4. Composition isotopique stable ($\delta^{13}C$) du COD

Au cours des trente dernières années, seules de rares études ont déterminé les valeurs en $\delta^{13}C$ du COD de l'Océan Pacifique de surface, pour tenter d'en tracer les origines. Les variations observées se situent dans l'intervalle de 20,4 à 21,6 ‰ (Broek et al., 2017, 2020 ; Druffel et al., 1992 ; Follett et al., 2014 ; Walker et al., 2011). Zigah et al., (2017) renseignent le $\delta^{13}C$ du COD global et dans ses différentes fractions isolées le long de la colonne d'eau de l'Océan Pacifique Nord Central. Les valeurs de $\delta^{13}C$ pour les eaux de surface sont de type marins (20,8 – 21,9 ‰, Figure I.12). Ceci reflète une contribution majoritaire du carbone issu du phytoplancton autochtone. Aucune variation de $\delta^{13}C$ n'est observée au sein du COD de HPM et de FPM de la surface au fond. Aucune différence n'a été démontrée pour les distributions du $\delta^{13}C$ entre les océans Pacifique et Atlantique (Broek et al., 2020). Les valeurs au-delà de 1000 m sont en moyenne de $23,1 \pm 0,9$ ‰ pour le COD total. Un $\delta^{13}C$ fortement appauvri (24,9 ‰) à 1000 m pourrait être dû à un apport par fluides d'événements hydrothermaux (mont sous-marin Lo'ih). En effet, le COD de fluides hydrothermaux peut présenter un $\delta^{13}C$ de -34,5 ‰ (Lang

et al., 2006 ; McCarthy et al., 2011). Néanmoins, cette piste est tempérée par Zigah et al., (2017), à la fois pour des raisons de distances du mont hydrothermal mais également pour l'absence d'anomalies hydrographiques (T, S, O₂). Une autre source de COD a été mise en cause par les auteurs, ayant une origine terrigène ultraréfractaire très ancienne, mais ceci nécessiterait d'avantage d'investigations dans l'étude de proxy des origines de la MOD marine sur la colonne d'eau.

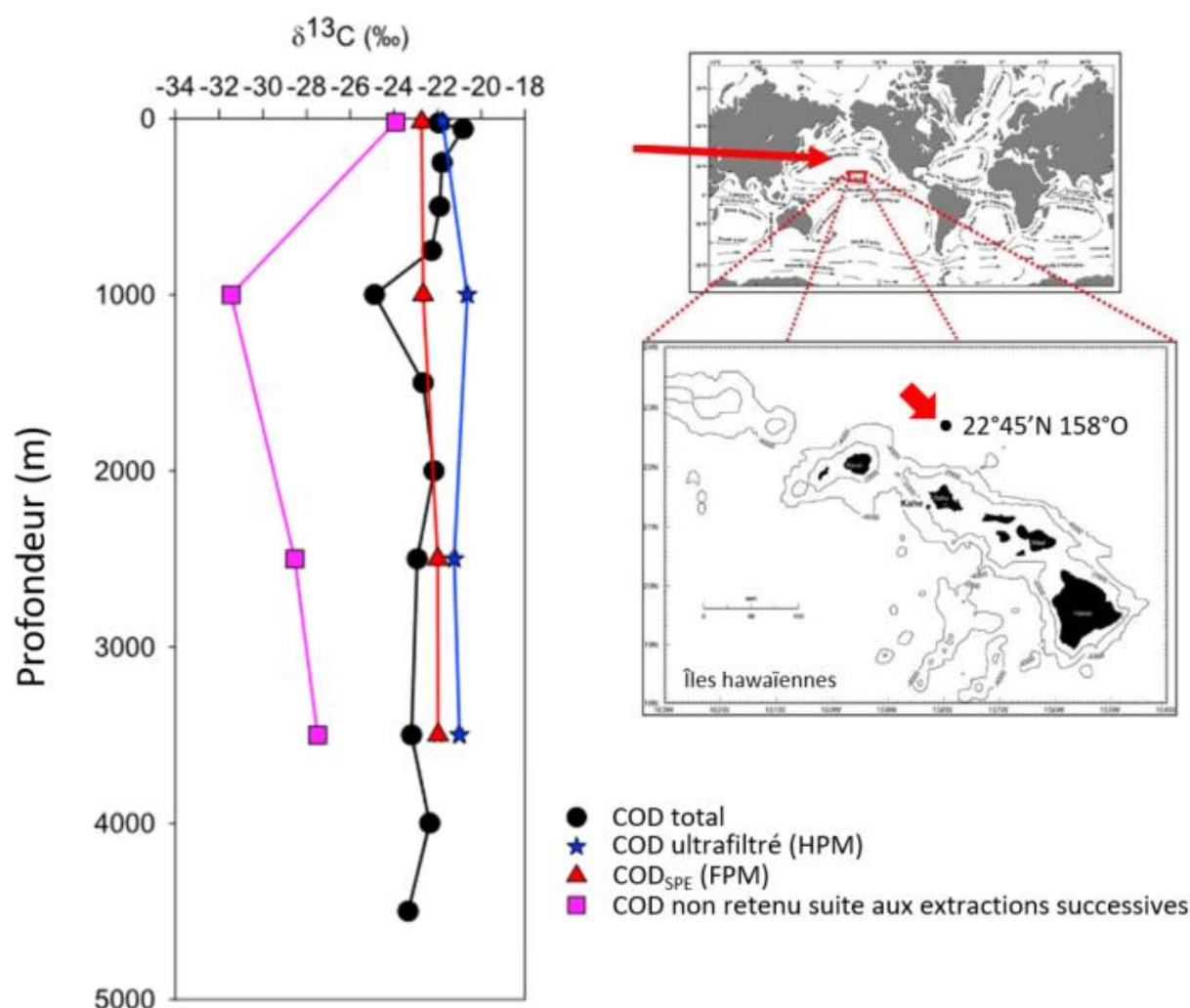


Figure I.12. Profils verticaux des isotopes stables du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) de la COD total, du COD extraite par ultrafiltration (HPM), par résine SPE (FPM), et du matériel non retenu après les deux modes d'extraction (calculé par différence) dans la gyre subtropicale du Pacifique Nord (Zigah et al., 2017).

I.2.2.5. Fonctions chimiques du COD

L'approche moléculaire par RMN ^{13}C de Broek et al. (2020) a permis une différenciation de la composition chimique du COD par taille (Figure I.13). Le COD de HPM est principalement composé d'acétals (O-C-O, ~110 ppm) et d'alkyles (O-C-H, ~80 ppm)

(Figure I.13a). Les rapports moyens $OC_{alkyles}/OC_{acétals}$ du COD ultrafiltré de HPM de $5,4 \pm 1,0$ attestent d'une prédominance de carbohydrates (Sannigrahi et al., 2005). Cet alkoxy présente la plus grande abondance relative en surface ($> 60\%$ du signal total) et s'appauvrit avec la profondeur ($47 \pm 2\%$ à 2500 m). Le reste du COD de HPM se compose de carboxyles (~ 175 ppm, $13 \pm 5\%$) et d'aliphatiques ($0 - 60$ ppm, 31%), avec peu de groupements aromatiques (~ 135 ppm, $\sim 1\%$). Par ailleurs, le spectre RMN ^{13}C du COD de FPM est majoritairement composé de fonctions aliphatiques ($0-60$ ppm, $62 \pm 3\%$) et carboxyliques (~ 175 ppm, $16 \pm 1\%$) (Figure I.13b). Une plus grande proportion de carbone aromatique (~ 135 ppm, $4 \pm 1\%$) est également observée dans le COD_{SPE}. Les carbohydrates représentent $17 \pm 2\%$ du COD de FPM ($117-60$ ppm). Le rapport moyen $OC_{alkyles}/OC_{acétals}$ du COD_{SPE} est plus élevé que dans la fraction de HPM (32 ± 12) car les fonctions alkyles y sont bien plus présentes. Il est à noter que

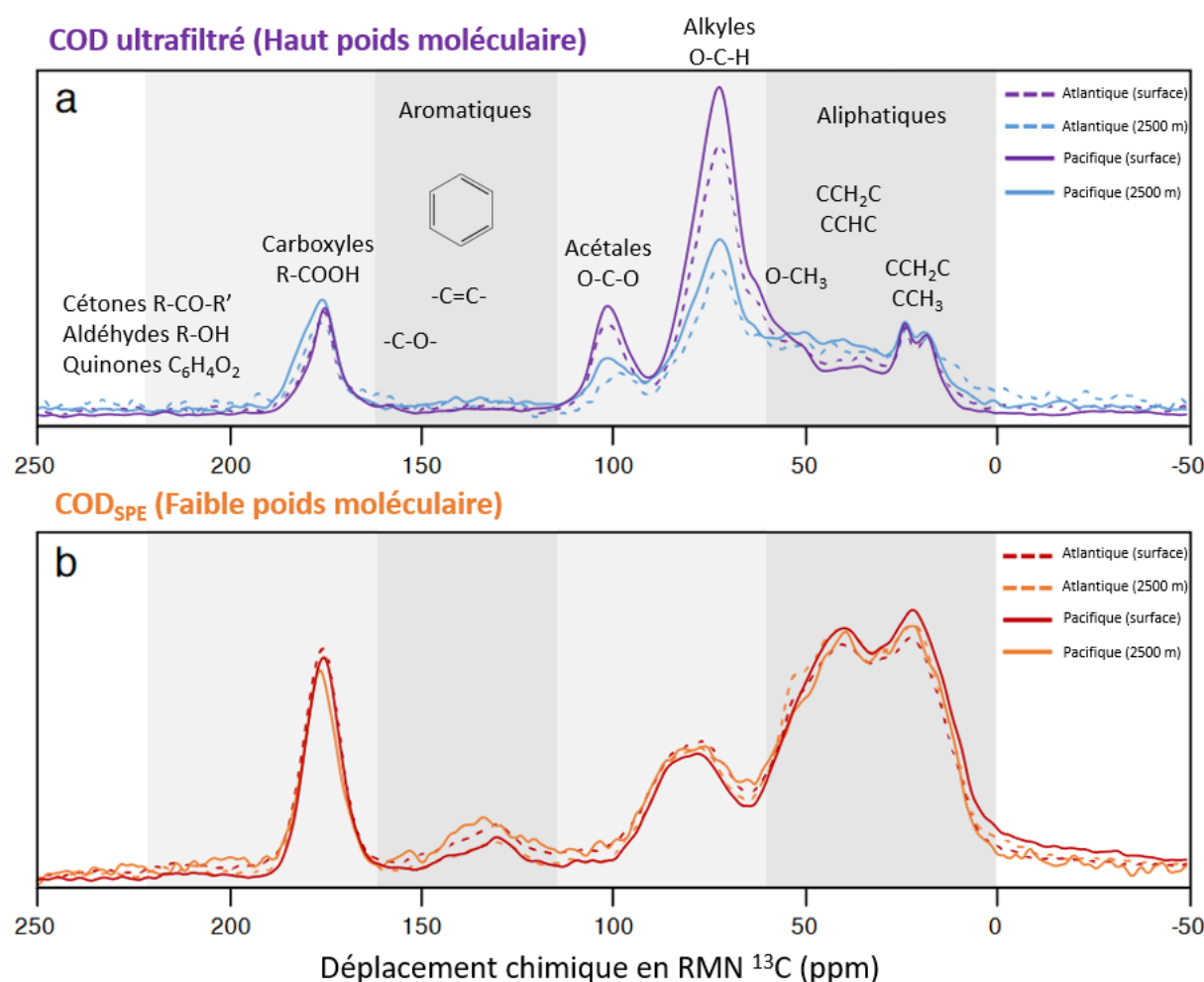


Figure I.13. Spectre RMN ^{13}C en phase solide du COD ultrafiltré, représentatif du haut poids moléculaire (a, mauve et bleu), et du COD extrait sur résine SPE, représentatif du faible poids moléculaire (b, rouge et orange). Les échantillons d'eau ont été collectés dans l'Atlantique Nord Central (ligne pointillées) et le Pacifique Nord Central (lignes pleines) en surface et à 2500 m respectivement (Broek et al., 2020). Les régions assignant les fonctions types ont été identifiées par Koprivnjak et al. (2009).

la variabilité de la composition de COD de HPM est plus marquée en fonction de la profondeur et entre les bassins de l'Atlantique et du Pacifique. La fraction non retenue à la suite des extractions successives des fractions de la MOD (hydrophile) serait quant à elle majoritairement aliphatique. Cette composition pourrait être due à la dégradation microbienne ou photochimique de lipides engendrant la formation de petits composés fortement oxydés (Zigah et al., 2017). Ceux-ci ont néanmoins été potentiellement identifiés comme biodisponibles pour les microbes marins (Miller & Moran, 1997).

I.2.2.6. Continuum taille réactivité et diversité moléculaire

Selon le modèle du continuum taille-réactivité (Figure I.14), les fractions de MO de plus grandes tailles seraient plus biodisponibles et reminéralisées plus rapidement par les microbes que les fractions de plus petites tailles. Ces observations suggèrent une accumulation de molécules de FPM fortement oxydées le long de la circulation thermohaline (Benner & Amon, 2015). Yamashita & Tanoue (2008) suggérèrent en outre, sur la base de l'étude de la fluorescence de la MOD abyssale, une accumulation de SH d'origine microbienne et issus de la condensation de composés organiques labiles le long de cette même circulation thermohaline. Le modèle conceptuel présenté en Figure I.14 a été développé à partir d'expériences d'essais biologiques sur différentes classes de tailles de MOD. Les plus petites molécules, moins réactives, sont susceptibles de comporter un temps de résidence plus long dans l'océan, séquestrant le carbone pendant des siècles voire des millénaires (Benner & Amon, 2015).

Il existe aujourd'hui plusieurs hypothèses concernant la stabilité de la MOD dans le temps. L'explication la plus couramment admise est que les molécules persistantes comportent des propriétés chimiques intrinsèques, empêchant leur dégradation microbienne (Dittmar 2015). Une hypothèse supplémentaire s'intéresse à la diversité moléculaire de la MOD le long du continuum aquatique (Gonsior et al., 2016 ; Kellerman et al., 2014, 2018). La MOD comprend en effet une très large gamme de molécules organiques et fait partie des mélanges moléculaires les plus complexes connus (Zark & Dittmar, 2018). Jusqu'à ~20 000 formules moléculaires par échantillon de MOD ont été répertoriées (Riedel & Dittmar, 2014). L'extrême complexité isomérique au sein de la MOD de différents environnements aquatiques a été récemment discutée par Hawkes et al., (2018). Cette complexité structurale expliquerait en partie la récalcitrance d'une fraction importante de la MOD marine. Des estimations du nombre d'isomères structuraux et la conformérie font également l'objet d'études pour des composés

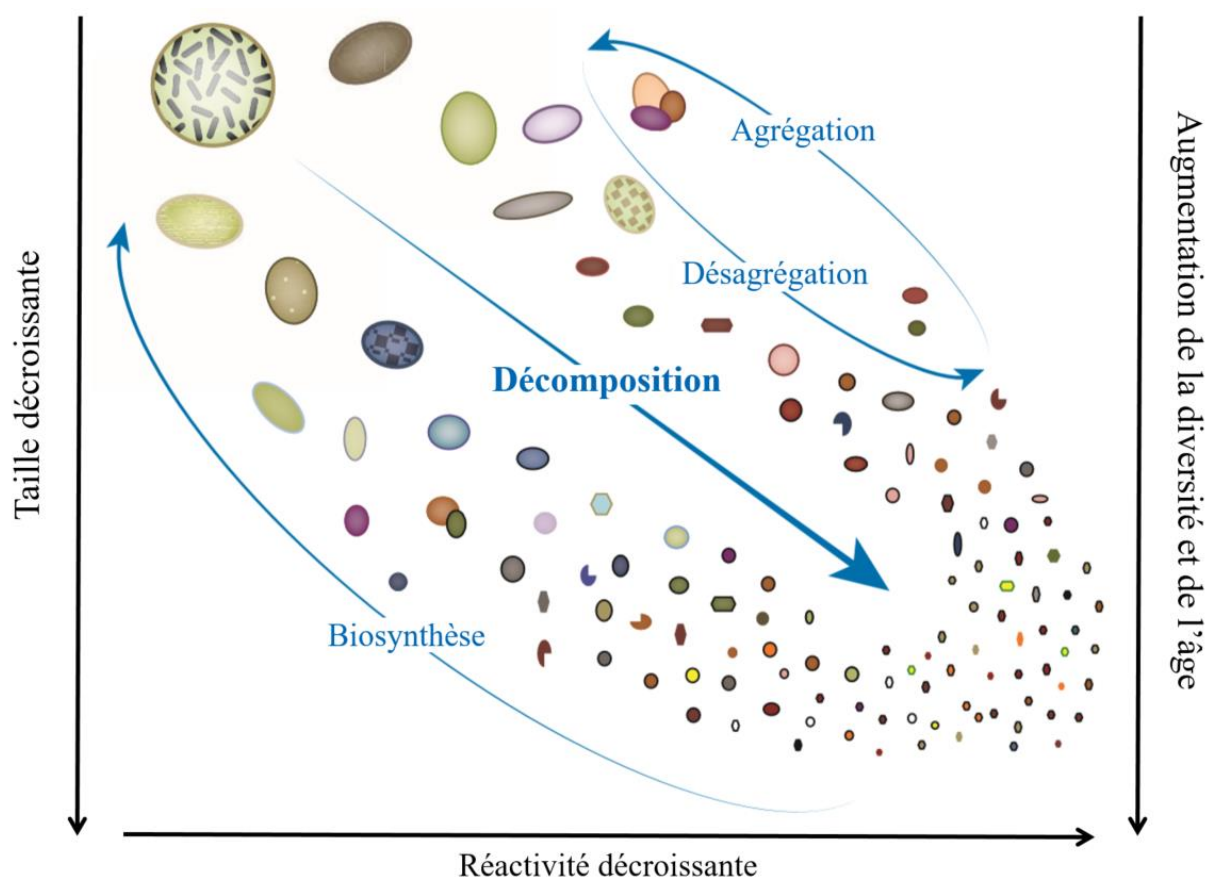


Figure I.14. Modèle conceptuel du continuum taille-réactivité, soulignant le flux de carbone organique de composés de classes de tailles importantes aux plus faibles avec l'augmentation de leur décomposition. Au fil du processus de décomposition, la diversité chimique de la MO augmente avec l'âge des molécules (datation par radiocarbone) (Amon & Benner, 1996). La biosynthèse par les micro-organismes hétérotrophes et mixotrophes transforme et restructure le carbone organique en familles de composés de plus grosse taille. Les effets de l'agrégation et de la désagrégation sur la taille, la réactivité et la composition de la MO ne sont pas encore bien compris (Benner & Amon, 2015).

isolés de la MOD (Leyva et al., 2019). Le nombre d'isomères augmente en fonction de l'état de dégradation de l'échantillon, des phénomènes de mélanges (Zark & Dittmar, 2018), et du temps (Mentges et al., 2017).

Les processus de dégradation peuvent être abiotiques (thermique ou photo-dégradation), ou biotiques (reminéralisation microbienne). Les micro-organismes marins éliminent la MOD tout en la fragmentant d'avantage. La MOD résiduelle non-consommée/libérée par les microbes marins est plus diversifiée que le substrat initial, et donc ceux-ci contribuent à la diversification moléculaire (Lechtenfeld et al., 2015 ; Osterholz et al., 2015). Néanmoins, il s'avère qu'aucun composant majeur n'est discernable à l'échelle moléculaire, au sein d'échantillons marins de différentes zones océaniques contrastées (Leyva et al., 2019 ; Zark & Dittmar, 2018 ; Zark et al., 2017). La mise en évidence de plusieurs milliers

de formules moléculaires identiques, pour des espèces aux caractéristiques structurales homologues, résulterait de processus de dégradation ou de voies de synthèse similaires pour la formation de MOD (Zark & Dittmar, 2018). La prédominance de MOD réfractaire pourrait s'expliquer par le fait que les organismes développent certaines affinités pour la consommation de biomolécules les plus facilement assimilables ou les plus présentes. Les autres composés, aux compositions proches mais structurellement différents, échappent aux processus biotiques et intègrent le pool réfractaire de la MOD (Zark & Dittmar, 2018). Bien que tous les composés de la MOD pourraient être biodégradables, la persistance de celle-ci dépendrait des interactions avec les communautés microbiennes, qui comportent elles aussi une grande diversité et des fonctions différentes (Dittmar et al., 2021). Ce concept est nommé « écologie des molécules » pour illustrer la complexité d'un tel système. Ce concept soutient que les composés individuels de la MOD (non-vivants) et les organismes individuels (vivants) interagissent dans un contexte environnemental. Enfin, l'importance de la dilution et donc la très faible concentration en COD le rendrait inaccessible aux bactéries (Arrieta et al., 2015).

I.2.2.7. Sulfurisation de la MOD

Une autre hypothèse à cette récalcitrance s'intéresse au soufre organique dissous (SOD). Le SOD est le plus grand réservoir océanique de soufre organique (>6,7 GtS ; Ksionzek et al., 2016). Le SOD marin résiste à la dégradation microbienne et une part majeure a un temps de résidence de plusieurs millénaires dans l'océan (Levine, 2016). Lors de la diagénèse précoce, il est avéré que dans les sédiments sulfurés, la MO réagit de manière abiotique (réactions d'additions de S au cours d'éliminations/additions de H et/ou O) avec les espèces inorganiques réduites du soufre (sulfures, polysulfures), formant des composés organiques soufrés (Damsté et al., 1989 ; Schmidt et al., 2009 ; Vairavamurthy et al., 1995). Le soufre peut ainsi être incorporé au sein de différents composés organiques tels que les alcènes, les aldéhydes (De Graaf et al., 1992 ; Krein & Aizenshtat, 1994 ; Schouten et al., 1994), les carbohydrates et le matériel algal complexe (Kok et al., 2000 ; van Dongen et al., 2003). Une incorporation de soufre est susceptible de protéger la MO labile de l'altération microbienne (Anderson & Pratt, 1995). La mesure directe de familles ou de composés soufrés distincts en phase dissoute est difficilement accessible en raison de leurs faibles concentrations en milieu marin. Longnecker et al. (2020) ont renseigné un profil du soufre organique total (SOT, dissous + particulaire) pour différentes stations de l'Océan Atlantique Ouest (Figure I.15A). Ces concentrations ont été calculées comme la différence entre le soufre total déterminé par réduction par pyrolyse et les

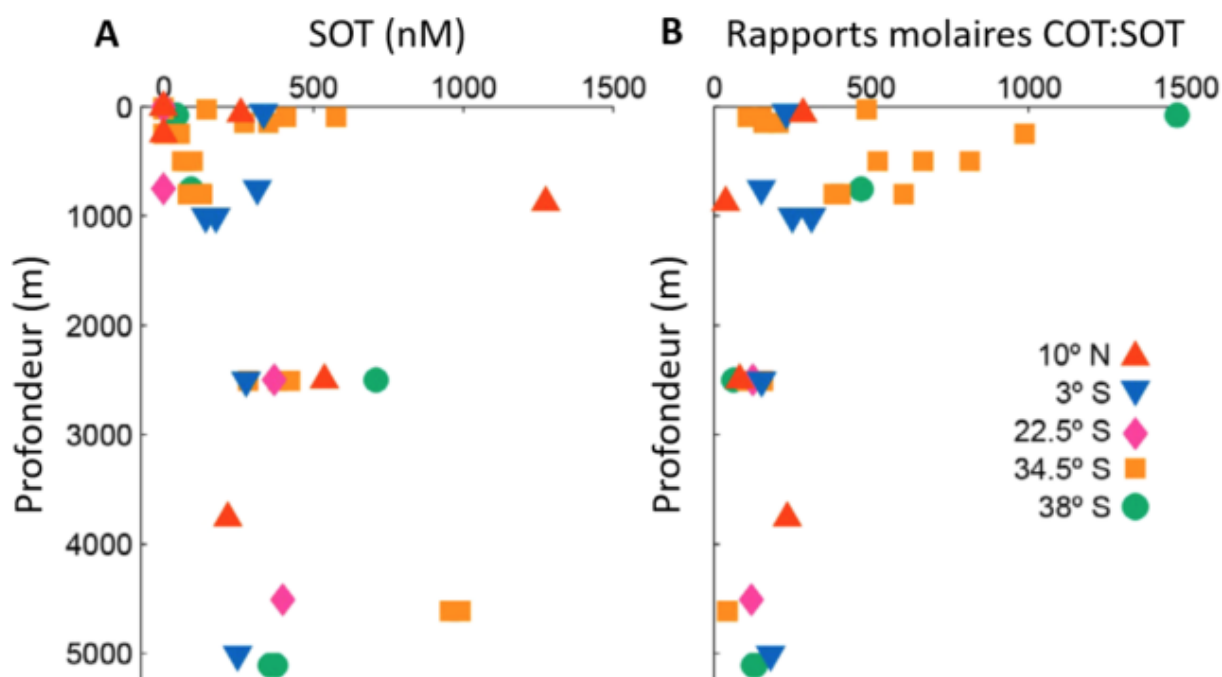


Figure I.15. Profils verticaux des (A) concentrations en soufre organique total (SOT) et (B) rapports molaires en COT:SOT pour cinq stations de l'Océan Atlantique Ouest (Longnecker et al., 2020).

sulfates, après élimination de ceux-ci par résines échangeuses d'ions (Cutter et al., 2004). L'inventaire en SOD marin proposé par Kzionzek et al. (2016) est également basé sur des extractions sur résine SPE et non pas de mesures directes en phase dissoute. Les concentrations en SOT sont comprises entre 50 et 1275 nM dans l'Atlantique Ouest (Figure I.15A). Les rapports molaires COT:SOT de cette zone varient de 38 à 1472, ceux-ci étant les plus faibles en dessous de 2000 m. Ces rapports sont utilisés dans l'eau de mer pour une extrapolation de données dans le contexte d'une estimation globale du SOD marin. Ceci pourrait engendrer un biais dans la détermination directe de la composante soufrée dissoute réelle, c'est-à-dire sans extraction préalable ou extrapolation de données.

Dans l'océan, la MOD peut se sulfuriser : les concentrations en SOD sont nettement plus importantes dans les zones sulfurées que dans les zones oxiques (Gomez-Saez et al. 2016 ; Sleighter et al. 2014). Longnecker et al. (2020) rapportent des concentrations relativement élevées en SOT à 34,5°S dans l'Atlantique Ouest profond (~1000 nM, Figure I.15A). Les flux de sédiments marins benthiques anoxiques peuvent représenter une quantité importante de SOD et une sulfurisation abiotique de la MOD a possiblement lieu dans ces sédiments (Gomez-Saez et al., 2016, 2020 ; Pohlbeln et al., 2017). Pohlbeln et al. (2017) supposent que le soufre s'incorpore abiotiquement dans la MOD, lorsque celle-ci se trouve au contact des sédiments sulfato-réducteurs (Graham et al., 2017), avant sa remise en suspension. Par ailleurs, aucune

hypothèse sur une sulfurisation biotique n'a été formulée. Néanmoins, la production biologique de substances soufrées réduites (SSR) a été documentée. Les thiols sont présents dans les cellules eucaryotes pour la protection des lésions oxydatives et de l'exposition aux métaux toxiques (Dryden et al., 2007 ; Dupont et al., 2006 ; Jacob et al., 2003 ; Laglera & van den Berg, 2003 ; Leal & van den Berg, 1998). Cette famille de composés est identifiable à ses groupements fonctionnels sulfhydryles R-S-H, et des centaines de composés différents peuvent être recensés dans les environnements aquatiques (Pérez-Ruiz et al., 1995). La grande affinité des SSR pour le mercure facilite leur analyse par redissolution cathodique suivie par voltampérométrie utilisant des électrodes de mercure (Al-Farawati & van den Berg, 1997, 2001 ; Ciglenecki & Ćosović, 1996 ; Gao & Guéguen, 2018 ; Laglera & van den Berg, 2003 ; Laglera & Tovar-Sanchez, 2012 ; Pernet-Coudrier et al., 2013 ; Rozan et al., 2000 ; Umiker et al., 2002 ; van den Berg, 1989). La principale contrainte de ce type d'analyse est la coalescence des pics des différents thiols, susceptibles d'être analysés aux mêmes potentiels (Laglera & Tovar-Sanchez, 2012). Au cours des vingt dernières années, la majorité des études reposant sur l'analyse des thiols en milieu marin documente les concentrations en thiourée, cystéine et/ou glutathione (Ahner et al., 2002 ; Al-Farawati & van den Berg, 2001 ; Dupont et al., 2006 ; Gao & Guéguen, 2018 ; Tang et al., 2000). Aucune n'a à ce jour été réalisée en milieu hauturier. En outre, parmi les SSR présent dans l'environnement, les composés de type thioacétamide (TA) font partie des thioamides pouvant être détectés dans les milieux aquatiques à de faibles concentrations (pmol L^{-1} à $\mu\text{mol L}^{-1}$, Ahner et al., 2002 ; Al Farawati & van den Berg, 2001 ; Chapman et al., 2009 ; Dryden et al., 2007 ; Dupont et al., 2006 ; Hu et al., 2006 ; Laglera & Tovar-Sanchez, 2012 ; Le Gall & van den Berg, 1993 ; Tang et al., 2000). La plupart des thioamides naturels ont une origine bactérienne (Mahanta et al., 2019). Ces composés ne sont pas bien connus dans l'environnement marin (Pernet-Coudrier et al., 2013) du fait de la difficulté à les mesurer/décélérer. Leur contribution au pool global de MOD n'a jamais été quantifiée. De plus, bien que certains thiols seraient issus de l'exudation par le phytoplancton (Vasconcelos et al., 2002) il n'a pas encore été clairement révélé si les thioamides sont naturellement présents dans l'environnement (Al-Farawati & van den Berg, 2001) ou s'ils ont une origine allochtone (Laglera & Tovar-Sanchez, 2012).

I.3. Cycle océanique de la MOD

Dans l'océan ouvert, la zone euphotique est le principal siège de production de MO. La production nette de MOD marine résulte d'un découplage spatio-temporel entre les

processus d'éliminations biotiques et abiotiques de la production biologique (Hansell & Carlson, 2015). L'importance de la production de MOD varie considérablement à l'échelle de l'océan global. Celle-ci est contrôlée par de nombreux paramètres physico-chimiques et biologiques.

Alors que la production *in situ* de MOD marine est contrainte par l'abondance de production primaire et de leur dégradation par les hétérotrophes, des mécanismes complémentaires peuvent contribuer au stock de MOD en milieu côtier. Un apport de matériel d'origine terrestre principalement de type humique se mélange au pool marin de MOD autochtone. Cette MOD continentale est issue de la (bio)dégradation du carbone organique sur le long terme (Bauer, 2002 ; Cawley et al., 2012 ; Deutsch et al., 2012 ; Osburn et al., 2016 ; Yamashita et al., 2008). La décomposition de végétaux terrestres, leur dissolution dans l'eau douce puis leur transport par les estuaires est susceptible d'approvisionner l'océan côtier en MOD (Painter et al., 2018 ; Raymond & Bauer, 2001). Une autre part substantielle de la MOD marine provient des SH dérivées de la (bio)dégradation de macroalgues et autres végétaux issus d'herbiers marins côtiers (Cawley et al., 2012 ; Maie et al., 2006b ; Prasad et al., 2019).

I.3.1. Processus de production et sources de MOD

I.3.1.1. Production par le phytoplancton

Le phytoplancton marin est composé d'un ensemble d'organismes photo-autotrophes au métabolisme cellulaire complexe qui synthétise des macromolécules à partir de nutriments inorganiques. Il est supposable que ces composés organiques, produits par photosynthèse, soient uniquement retenus au sein des cellules pour la biosynthèse. Une libération extracellulaire de MO peut exister (Mykkestad, 2000). Les libérations extracellulaires de polypeptides (Fogg, 1952) et de carbohydrates (Guillard & Wangersky, 1958 ; Lewin, 1956) ont été d'abord identifiées au sein de cultures algales. Fogg (1966) argumenta que 5 – 35% du carbone fixé est instantanément libéré extracellulairement en MOD, mais on sait aujourd'hui que ces flux sont délicats à estimer du fait de la diffusion et la dilution rapide dans l'eau (Mykkestad, 2000 ; Nagata, 2000 ; Thornton, 2014).

La MOD peut être produite lors de bloom (Figure I.16), et se caractérise notamment par la présence systématique de peptides et d'AA très labiles depuis la cellule vers le milieu de vie (Bjørnsen 1986 ; Williams 1990). Une diffusion passive importante de ces molécules a été

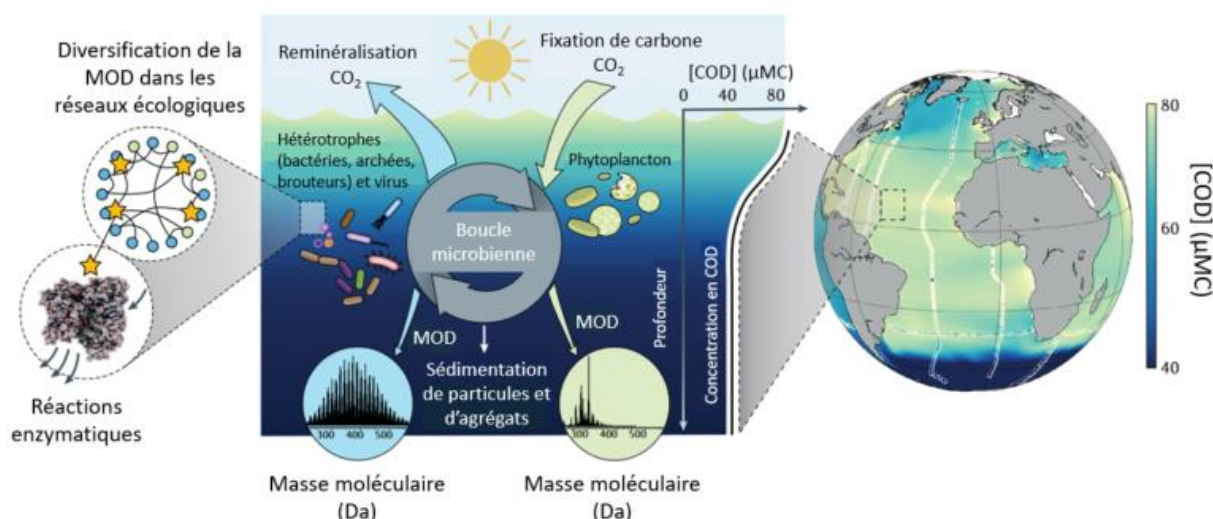


Figure I.16. Processus de production et de consommation de la MOD à petite échelle dans l'océan mondial (Dittmar et al., 2021). Une fois produite par le phytoplancton, la plupart de la MOD est consommée par les microhétérotrophes, amorçant la boucle microbienne. Une part en réchappe, se décompose lentement et est transportée par les courants pour des millénaires. À plus petite échelle, la diversification moléculaire de la MOD est induite par un grand nombre de réactions enzymatiques (étoiles jaunes à gauche). La dégradation complexe de la MOD dérivé d'algues (cerle vert) par ces processus une fragmentation en d'autre composés labiles et réfractaires (cercle bleu, Riedel & Dittmar, 2014). Le dégradé de couleur témoigne de la distribution non uniforme du COD à l'échelle de la planète et sur la colonne d'eau (µMC).

discutée par Bjørnsen (1988) présentant un gradient de concentration entre le milieu intracellulaire (concentration millimolaire) et le milieu extracellulaire (concentration nanomolaire). Ce mécanisme de diffusion implique des sucres neutres (SN) dissous libres ainsi que des AA dissous libres (AADL) expliquant en partie l'allure du profil en Figure I.8b, notamment le pic de concentration en surface où les concentrations en COD sont supérieures à 70 µM, issu des AA & SN dans la couche de surface (Lindroth & Mopper, 1979 ; Ogawa & Tanoue, 2003 ; Skoog & Benner, 1997). En effet, les carbohydrates représentent 80% de cette libération extracellulaire, en majorité des polysaccharides, et quelques monosaccharides en plus du matériel polymérique (Mykkestad, 2000 ; Thornton, 2014). La libération de MOD lors du broutage du phytoplancton par les herbivores (Chavez et al., 2011), le micro- et mésozooplancton (Calbet, 2001 ; Lampert, 1978 ; Nagata 2000; Steinberg & Saba, 2008) a également été étudiée. Les bactéries photosynthétiques et les pico-eucaryotes représentent la majorité du phytoplancton de l'océan oligotrophe, mais sont de taille trop faible pour subir le broutage du mésozooplancton (Calbet & Landry, 1999). Les microzooplanctons protistes sont les herbivores dominants au sein des systèmes océaniques (Sherr & Sherr, 2002), consommant en moyenne 67% de la production primaire journalière (Calbet & Landry, 2004). L'excrétion directe et l'évacuation de MO non assimilée, sous forme de matériel colloïdal non digéré

(Figure I.16), sont des mécanismes importants de libération de MOD par les brouteurs protozoaires (Nagata, 2000). En effet, 20 à 40% de biomasse algale ingérée par le microzooplancton peut être re-libérée sous forme de COD lorsque la pression de broutage par le microzooplancton est supérieure à la mortalité du phytoplancton (Strom et al. 1997). Par ailleurs, 1 à 22% de l'azote organique particulaire ingéré par les protozoaires marins est ré-injecté dans le milieu sous forme de AADL, source significative de NOD biodisponible dans l'océan (Hansell & Carlson, 2015 ; Nagata, 2000). Le mésozooplancton est à l'origine d'une élimination de ~10 – 40% de la production primaire journalière de l'océan ouvert et côtier (Calbet, 2001). Dans les systèmes d'upwellings comme dans les milieux peu stratifiés, des espèces de mésozooplancton de la chaîne alimentaire océanique « classique », comme les copépodes, agissent pour le transfert d'énergie et de nutriments issus des producteurs primaires vers des niveaux trophiques supérieurs (Kagami et al., 2011 ; Rosenberg et al., 1990 ; Srisomwong et al., 2019). Lampert (1978) montrait que le broutage du phytoplancton par le mésozooplancton engendre l'altération de cellules de grandes tailles, libérant ainsi du COD par un processus nommé *sloopy-feeding*. Ce processus concerne en particulier les grosses diatomées et les dinoflagellés (Møller et al., 2003), et peut être une source importante de NOD (Vincent et al., 2007). Dans la mesure où la libération directe d'AADL et d'urée représente 7% à 80% de l'azote dissous total produit, ce processus de production excède parfois la quantité d'azote inorganique libérée (Steinberg & Saba, 2008).

I.3.1.2. Dissolution de particules

La MOP est composée d'agrégats et de différents types de phytoplancton. Les particules peuvent être de taille semblable à celle des colloïdes (inférieurs au micron) jusqu'à celle de la neige marine macroscopique (5 µm à quelques mm, Alldredge & Silver, 1988 ; Wells, 2002). Ils sont enrichis en nutriments organiques et inorganiques par rapport au milieu (Simon et al., 2002). Les composés dominants sont les carbohydrates, les protéines et les lipides (Grossart & Ploug, 2001 ; Kiørboe et al., 1993 ; Simon et al., 2002 ; Skoog & Benner, 1997) présentant des rapports C:N inférieurs à ceux la MOP de petite taille en suspension ($7,1 \pm 0,1$ en surface puis $+ 0,2 \pm 0,1$ tout les 1000 m, Schneider et al., 2003) ou ceux de la MOD de HPM (15 – 18 ; Hessen & Tranvik, 2013). Ces agrégats abritent une densité importante de bactéries par rapport aux eaux environnantes et sont des micro-environnements à part entière (Figure I.17 ; Alldredge & Gotschalk, 1990 ; Smith et al., 1995).

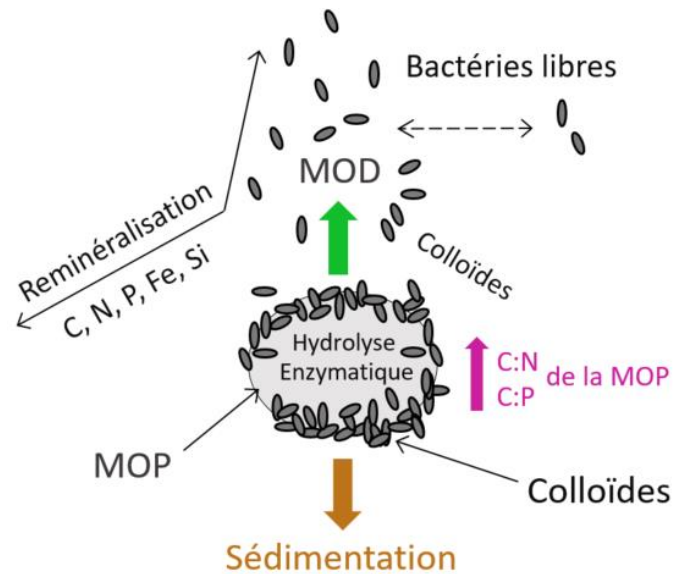


Figure I.17. Schéma simplifié d'un agrégat organique qui sédimente dans la colonne d'eau, fonctionnant en « réacteur enzymatique ». Les bactéries associées témoignent d'un niveau élevé d'enzymes extracellulaires hydrolytiques, soutenant la production de MOD, de matière colloïdale, ainsi qu'un flux de composés inorganiques dérivant de la solubilisation de la MOP. Ce panache est issu d'un secteur riche en nutriments qui attire et alimente les bactéries le long de la colonne d'eau (Azam & Malfatti, 2007 ; Smith et al., 1992b).

Les enzymes bactériennes extracellulaires ont une grande importance dans l'hydrolyse de la MOP (Simon et al., 2002 ; Smith et al., 1992b, 1995), et celle de la MOD (Arnosti, 2011 ; Arnosti et al., 2005a). La MOP est susceptible de subir une transformation en MOD ou en CO_2 , atténuant ainsi le taux de sédimentation des particules (flux de carbone passif) et fournissant un substrat potentiel pour le plancton microbien. Ceci stimule également la reminéralisation par les microbes libres (Azam, 1998 ; Azam & Long, 2001 ; Kiørboe & Jackson, 2001 ; Reinthaler et al., 2006). De plus, la libération de polymères de HPM peut produire de la MOD de HPM labile. La transformation de MOP en MOD par hydrolyse est le processus de solubilisation. Cette dissolution n'est pas toujours couplée à une consommation de substrat ou une reminéralisation par les bactéries comme représenté en Figure I.16 (Smith et al., 1992b). Une solubilisation différentielle de l'azote et du phosphore organique relative au carbone peut engendrer une transformation des agrégats qui sédimentent comme une rétention de l'azote et du phosphore biodisponible dans la couche euphotique, ainsi qu'une augmentation des rapports C:N et C:P (Figure I.17) du matériel qui sédimente (Grossart & Ploug, 2001 ; Simon et al., 2002 ; Smith et al., 1995).

I.3.2. Processus de consommation et puits de MOD

Bien que la production primaire intégrée avec la profondeur présente une amplitude importante ($30 - 8543 \text{ mgC m}^{-2} \text{ j}^{-1}$, Behrenfeld & Falkowski, 1997), les concentrations en MOD varient relativement peu (dans l'intervalle $34 - 80 \text{ } \mu\text{mol kgC}^{-1}$) dans l'océan global (Hansell et al., 2009). Une multitude de processus biotiques et abiotiques de consommation ou de recyclage de la MOD maintenant ces concentrations ont lieu dans le milieu marin (Figure I.15, Hansell & Carlson, 2015).

I.3.2.1. Consommation biotique de MOD

Les procaryotes hétérotrophes représentent les organismes marins les plus abondants ($\sim 1,2 \cdot 10^{29}$ cellules), et les archéens en représentent 20 – 40% au total en zone mésopélagique et bathypélagique (Whitman et al., 1998). Quelques archéens sont capables d'une assimilation hétérotrophe de la MOD, ce qui représente 10 – 80% de la production procaryotique hétérotrophe dans l'océan profond (Ouverney & Fuhrman, 2000 ; Reinthaler et al., 2006 ; Teira et al., 2004, 2006). Les bactéries représentent la majorité de la matière vivante dans l'océan global (Pomeroy et al., 2007). Celles-ci comportent des ectoenzymes responsables des transformations du carbone et des nutriments de l'océan. Les procaryotes sont limités à la transformation des molécules de FPM ($\sim 600 \text{ Da}$) à travers leurs membranes par perméases. Les molécules de HPM (MOD polymérique) sont hydrolysées en fragments de FPM par ce processus (Amon & Benner, 1994 ; Arnosti, 2011 ; Arnosti et al., 2005b ; Hoppe et al., 2002). **Les bactéries hétérotrophes sont les principaux consommateurs de MOD dans l'océan.** Leur rôle en écologie marine au sein de la boucle microbienne (Figure I.16) facilite la transformation de MOP en MOD (Azam et al., 1986 ; Pomeroy et al., 2007) ou de la reminéralisation de la MOD en nutriments inorganiques (Ducklow et al. 1986 ; Goldman & Dennett, 2000).

Plusieurs eucaryotes utilisent également directement la MOD labile. La MOD colloïdale, dont la taille est comprise entre 55 et 2000 kDa, et qui est composée de carbohydrates et de protéines, peut être consommée par les flagellés hétérotrophes (First & Hollibaugh, 2009 ; Sherr & Sherr, 1988 ; Tranvik et al., 1993). D'autres organismes eucaryotes marins particuliers utilisent la MOD (monosaccharides, AALD) comme une source de nourriture (Manahan & Richardson, 1983 ; Marchant & Scott, 1993 ; Otake et al., 1993) mais l'amplitude est

relativement faible en comparaison à la consommation par les procaryotes hétérotrophes (Hansell & Carlson, 2015).

I.3.2.2. Puits abiotique de MOD : photo-transformation

L'irradiation UV par le soleil impacte directement et indirectement l'élimination de MOD et sa photoréactivité en milieu marin. Le rayonnement solaire diminue ainsi les concentrations en COD et l'absorption de la MODC. La quantification de l'élimination du COD est délicate. Différentes approches qualitatives par mesures optiques permettent l'étude des photo-transformation de la MOD. En effet, l'absorption de la lumière UV par les chromophores peut transformer la MOD de HPM en composés carbonylés de FPM biodisponibles, facilitant la consommation et la reminéralisation de la MOD par les bactéries hétérotrophes (Anderson & Williams, 1999 ; Benner & Biddanda, 1998 ; Kieber et al., 1989 ; Mopper et al., 1991 ; Moran & Zepp, 1997). Les processus photochimiques libèrent également des composés azotés et phosphorés labiles comme de l'ammonium, des AA et des phosphates qui alimentent ensuite la production microbienne (Moran & Zepp, 2000). Ces processus peuvent donc représenter un puits important de MOD, en particulier de nature réfractaire, mais exclusivement en surface, où le rayonnement UV peut pénétrer.

La MODC fluorescente est également très photolabile (Chan & Bada, 1992 ; Kouassi & Zika, 1990). Elle représente la part la plus photolabile de la MOD. Les fluorophores de type humiques sont généralement représentatifs de la MOD allochtone d'origine terrestre ou de la MOD autochtone profonde (Coble, 2007 ; Jørgensen et al., 2011; McKnight et al., 2001). Le CODR de l'océan profond présente une fluorescence humique maximale en profondeur car il n'est plus exposé à l'irradiance solaire ni à une intense activité microbienne de surface (Figure I.8a). L'influence de l'irradiation UV sur la transformation de la MOD à l'échelle moléculaire a été décrite par Miranda et al. (2020). La fluorescence de MOD marine fraîchement produite est impactée par l'extinction de fluorescence (« *photobleaching* », Helms et al. 2008 ; Nelson et al., 1998 ; Opsahl & Benner, 1998 ; Swan et al., 2012). Les SH marines subissant une extinction de fluorescence présentent une concentration en COD constante. Ceci indiquerait que les changements après extinction pourraient être observés à l'échelle moléculaire, et serait un des mécanismes à l'origine de la présence d'humiques réfractaire dans l'océan (Miranda et al., 2020).

I.3.3. Cas particulier des systèmes hydrothermaux

La composition chimique de la MOD issu des panaches hydrothermaux est différente de celle du reste de l'eau de mer (Longnecker et al. 2018). Ces systèmes peuvent être considérés comme des sources de COD dans l'océan profond (Druffel & Griffin, 2015 ; Hedges, 1992 ; Mccarthy et al., 2011). En effet, des concentrations importantes en vitamines (B₂, B₅, B₇) ont notamment été mesurées dans les fluides hydrothermaux de faibles températures. Les fluides peuvent contenir des dérivés d'acide benzoïque, des AA et du SOD (Longnecker et al., 2018 ; Ksionzek et al., 2016).

La circulation des fluides à travers les basaltes poreux à de hautes températures hydrothermales peut influencer sur la chimie des eaux environnantes. Dans le système Nord-Est Pacifique, pour le cas du mont Juan de Fuca, le flux sortant de la ride a montré de faibles concentrations de COD (8 – 27 $\mu\text{mol L}^{-1}$) en comparaison aux eaux en dehors de l'axe de la ride. Un déficit d'humiques au niveau des fluides hydrothermaux a également été observé au niveau du site hydrothermal Capelinhos, au sud-ouest des Açores (dorsale médio-Atlantique). Une éventuelle adsorption sur les oxyhydroxydes de fer (FeOx) pourrait être considérée comme un puits de SH et donc de carbone dans l'océan profond (Dulaquais et al., 2020). La chaleur émise par les systèmes hydrothermaux induit également des transformations majeures de la MOD de l'océan profond. Les eaux profondes du Pacifique Nord Équatorial sont notamment le siège d'une combinaison entre altération thermique de la masse moléculaire et biodégradation de certains composés de la MOD (Hansen et al., 2019).

I.4. Interactions entre la biogéochimie de la MOD et des métaux : cas des SH et du fer

Le fer est un micronutriment essentiel pour presque tous les organismes vivants. Dans les cellules, le fer existe sous plusieurs degrés d'oxydation. Les formes les plus courantes sont le fer (+II) et (+III). La configuration électronique de ce dernier est la plus stable. Les deux fonctions principales des enzymes contenant du fer sont la catalyse des réactions d'oxydo-réduction et le transport des électrons. Le fer est présent dans les centres actifs des cytochromes et des protéines fer-soufre, intervenant notamment dans les réactions de photosynthèse (Butler, 1998 ; Falkowski, 1997 ; Sunda, 1989). Dans une grande partie de l'océan de surface, la disponibilité biologique du fer peut être un facteur limitant la croissance du phytoplancton

(Martin & Fitzwater, 1988 ; Mills et al., 2004 ; Morel & Price, 2003 ; Schulz et al., 2004 ; Sunda, 1989 ; Sunda & Huntsman, 1995). Sa biodisponibilité dépend essentiellement de sa concentration et de sa forme chimique (spéciation) (Benner, 2011 ; Hassler & Schoemann, 2009 ; Meunier et al., 2005).

Les poussières minérales des déserts, riches en fer, sont emportées par les vents et déposées à la surface de l'océan ($500 \text{ nmol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$), ce qui représente la principale source de fer à l'océan (Arimoto et al., 1990 ; Boyd & Ellwood, 2010 ; Jickells et al., 2005). La forme inorganique ionique dissoute du fer (III) est représentative du fer marin biodisponible (Anderson & Morel, 1982). Le fer est très largement complexé par la MO dans l'eau de mer (Boye et al., 2006 ; Gledhill & van den Berg, 1994 ; Rue & Bruland, 1995). Les ligands complexant le fer dans l'eau de mer, en particulier les sidérophores, sont supposés être produits par les micro-organismes (Witter et al., 2000) ou être des sous-produits de leur dégradation (Gledhill & Buck, 2012 ; Hunter & Boyd, 2007). De nombreux sidérophores identifiés dans différents environnements aquatiques semblent provenir des microbes marins (Boiteau & Repeta, 2015 ; Ito et al., 2004 ; Simpson & Neilands, 1976 ; Wilhelm & Trick, 1994) plus particulièrement des bactéries hétérotrophes (Boiteau et al., 2016 ; Bundy et al., 2018 ; Gledhill et al., 2004 ; Mawji et al., 2011).

Dans l'océan de surface, plus de 99% du fer dissous est présent sous forme de complexes organiques de fer (Powell & Donat, 2001 ; Rue & Bruland 1995, 1997 ; van den Berg, 1996 ; Wu & Luther III, 1995). Les différentes classes de ligands spécifiques du fer ont notamment été étudiées par une technique électrochimique de voltampérométrie par redissolution cathodique (CSV pour « *cathodic stripping voltammetry* ») par adsorption compétitive par échanges de ligands (CSV-AdCEL). Les complexes fer-ligands à champ fort (ligands accepteurs d'électrons (π)) sont résistants à la floculation (Buck & Bruland, 2007 ; Buck et al., 2007 ; Bundy et al., 2014, 2015 ; Biller et al., 2013 ; Jones et al., 2011), alors que des complexes fer-ligands à champ faible (ligands donneurs d' e^- π) sont dégradés plus rapidement (Bundy et al., 2014, 2015). Batchelli et al. (2010) puis Krachler et al., (2012) ont observé qu'une partie du pool de MOD est totalement résistante à la floculation pour des expériences de mélange à salinités élevées, en supposant que les SH en constitue une part importante. Aucune donnée portant sur la classe de taille des ligands n'est publiée pour ce type d'étude. Il est possible que la majorité du pool de ligands faibles se trouve dans la fraction de taille des colloïdes. Ceux-ci sont en effet reconnus pour floculer plus rapidement que la fraction soluble (Batchelli et al.

2010 ; Jensen et al., 2020 ; Moore et al., 1979 ; Murray et al., 1978 ; Sañudo-Wilhelmy et al., 1996 ; Sholkovitz et al., 1978). En somme, plusieurs classes de ligands organiques du fer ont été renseignées dans la littérature récente (Buck et al., 2015 ; Bundy et al., 2014, 2015, 2016 ; Gledhill & Buck, 2012), mais malgré les progrès en spectrométrie de masse et le couplage avec d'autres techniques analytiques, moins de 1% de ces ligands sont connus dans l'environnement aquatique (Bundy et al., 2018).

L'importance des ligands de types humiques dans la biodisponibilité du fer parmi les ligands organiques est illustrée en Figure I.18. Hassler et al. (2019) ont en effet évalué la biodisponibilité du fer à l'aide de deux cultures axéniques de phytoplancton d'origine australe à teneur limitée en fer. Cette expérience est replacée dans le contexte de la biodisponibilité in situ du fer par comparaison avec des ligands organiques susceptibles d'être présents dans l'eau de mer (sidérophores, polysaccharides, SH). Le COD labile et réfractaire, ainsi que des composés organiques dont la biodisponibilité en fer est très faible (entérobactine, déféroxiamine B) font également l'objet de cette comparaison (Hassler et al., 2011, Hutchins et al., 1999). Le fer stabilisé par le COD labile est très biodisponible pour le phytoplancton, et quatre fois plus élevé que lors d'une stabilisation par le COD réfractaire (Figure I.18, Hassler et al., 2019). Cette biodisponibilité en fer est comparable à celle des composés labiles libérés par le phytoplancton comme les saccharides et les substances exopolymériques. Les micro-organismes hétérotrophes marins utilisent rapidement ces formes labile de COD. La consommation microbienne des différents ligands du COD labile pourrait être couplée avec une utilisation du fer par le phytoplancton (Hassler et al., 2011, 2015, 2019). Une biodisponibilité plus élevée du fer liée aux SH terrestres (représentée par le standard SRFA, IHSS, Figure I.18) en comparaison au COD réfractaire, supposé être représentatif des SH marines, suggère des différences dans la composition et la structure entre ces deux types de ligands humiques (Lam et al., 2007 ; Muller, 2018 ; Whitby et al., 2020b). Il apparaît alors qu'une étude centrée sur l'influence de la fraction de SH d'origine océanique dans la biodisponibilité du fer permettrait de mieux contraindre leurs propriétés complexantes réelles (sans faire d'amalgame avec la composante réfractaire du COD ou toute autre de ses fractions).

L'abondance et la capacité des SH à former des complexes avec le fer et d'autres éléments traces métalliques (ETM) ont été établis en premier lieu dans l'environnement littoral (Duursma & Sevenhuysen, 1966) et le sédiment (Picard & Felbeck, 1976). Plus tard, avec l'appui du développement analytique, en électrochimie notamment, l'existence et l'importance

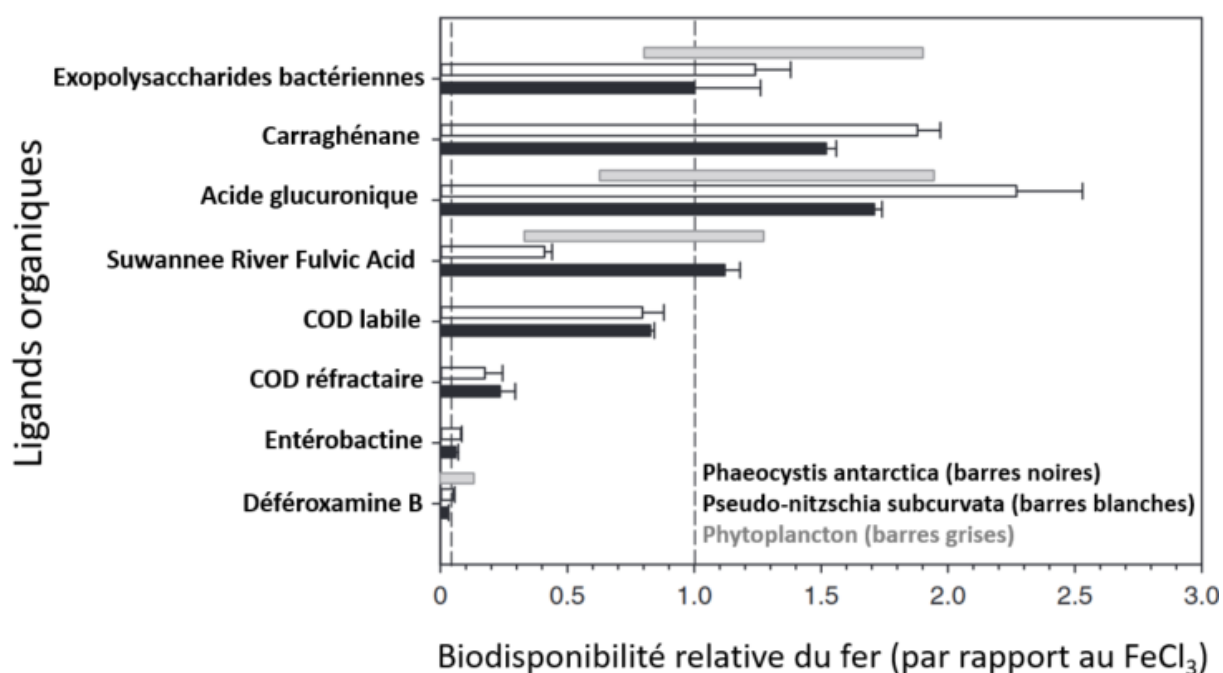


Figure I.18. Biodisponibilité du fer pour différents ligands organiques par rapport à la même concentration en FeCl_3 qui est totalement biodisponible et définit un intervalle de biodisponibilité (lignes pointillées, Lis et al., 2015). La biodisponibilité du fer a été mesurée pour deux espèces phytoplanctoniques limitées en fer (barres noires et blanches) dans de l'eau synthétique inorganique. Les gammes de biodisponibilité du fer pour les exopolysaccharides (EPS), l'acide glucuronique et le standard (SRFA) de substances humiques sont relatives aux ligands naturels du fer du phytoplancton de la mer de Tasman (Pacifique Sud) et de la zone subantarctique (barres grises, $n = 12$, Hassler et al., 2019).

des complexes Fe-SH dans les eaux estuariennes (Abualhaija et al., 2015 ; Mahmood, 2015) en zones côtières, au niveau des plateaux océaniques (Abualhaija et al., 2015 ; Laglera & van den Berg., 2009 ; Mahmood, 2015) et dans l'océan ouvert (Laglera & van den Berg., 2009) ont été mises en évidence.

Les SH ont une composition et une structure variable. Une propriété intrinsèque « humique » n'est pas définie et complique une détermination quantitative (Fillela, 2010). Les SH et les ETM forment cependant des complexes électroactifs quantifiables (Figure I.19). Les humiques de surface ont une grande capacité complexante, qui diminue avec la profondeur (Dulaquais et al. 2018a). Les groupements impliqués dans ces complexes peuvent être oxygénés (carboxylates, carboxyles, hydroxyle phénoliques ou carbonyles) ou azotés (groupes amino ou autres) (Lakatos et al., 1977 ; Senesi et al., 2003 ; Straub et al., 2005). Il existe trois méthodes électrochimiques pour la détermination des SH électroactives (SHe) par CSV avec une bonne sensibilité. Cette technique exploite l'adsorption d'un complexe métal-SH sur une électrode à goutte de mercure lors d'une étape dépôt (Laglera et al., 2007). La méthode a été adaptée à

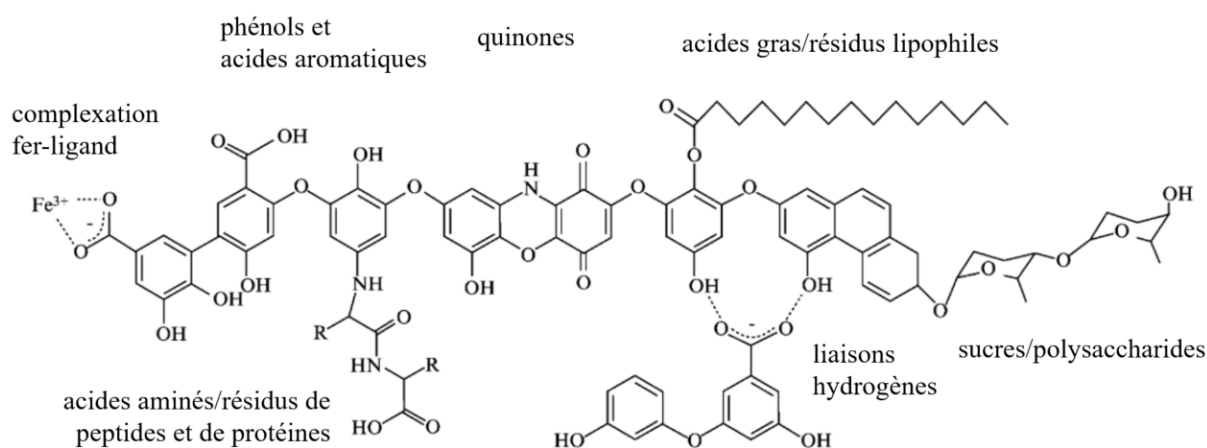


Figure I.19. Structure chimique type d'une molécule de substance humique électroactive complexant un atome de fer par une fonction carboxylate (Straub et al., 2005).

partir de divers métaux comme le molybdène (Quentel et al., 1986), le fer (Laglera et al., 2007) ou le cuivre (Whitby & van den Berg, 2015). Dans des conditions d'utilisation bien définies, il a été montré que les méthodes basées sur le fer et le molybdène donnent des résultats similaires (Dulaquais et al., 2018a).

La concentration de SH dans l'eau de mer est de l'ordre de 10 à $100 \mu\text{gC L}^{-1}$ (Abbt-Braun & Frimmel, 2002 ; Obernosterer & Herndl, 2000). Il est avéré que les SH et le fer co-précipitent au niveau des eaux estuariennes très peu salées (Sholkovitz & Copland, 1981), abaissant la concentration en fer libre dissous, originellement de $0,5 - 10 \mu\text{mol L}^{-1}$, typique des eaux douces (Nagai et al., 2007) à $1 - 20 \text{ nmol L}^{-1}$, intervalle de concentration de fin d'estuaires et d'eaux côtières (Buck & Bruland, 2007 ; Sañudo-Wilhelmy et al., 1996). La solubilité du fer inorganique dans l'eau de mer est extrêmement faible ($0,01 \text{ nmol L}^{-1}$, Liu & Millero, 2002), par rapport à la concentration de fer dissous ($0,01 - 0,8 \text{ nmol L}^{-1}$, Johnson et al., 1997). Historiquement, il était supposé que l'interaction avec les ligands organiques complexants est à l'origine d'une augmentation importante de la solubilité du fer dans l'eau de mer (Johnson et al., 1997 ; Kuma et al., 1996). Il est maintenant reconnu que la complexation du fer dissous par les ligands organiques dissous augmente la solubilité et la biodisponibilité du fer (III) (Boyd & Ellwood, 2010 ; Liu & Millero, 2002). La complexation organique du fer est donc un paramètre important de la biogéochimie marine de cet élément (Bundy et al., 2015 ; Gerringa et al., 2015 ; Gledhill & Buck, 2012 ; Muller & Cuscov, 2017 ; Rijkenberg et al., 2008). Une corrélation significative entre les distributions verticales en fer dissous et en SH témoigne de l'importance des connexions entre les réservoirs organiques et inorganiques dans l'océan (Figure I.20, Dulaquais et al. 2018a).

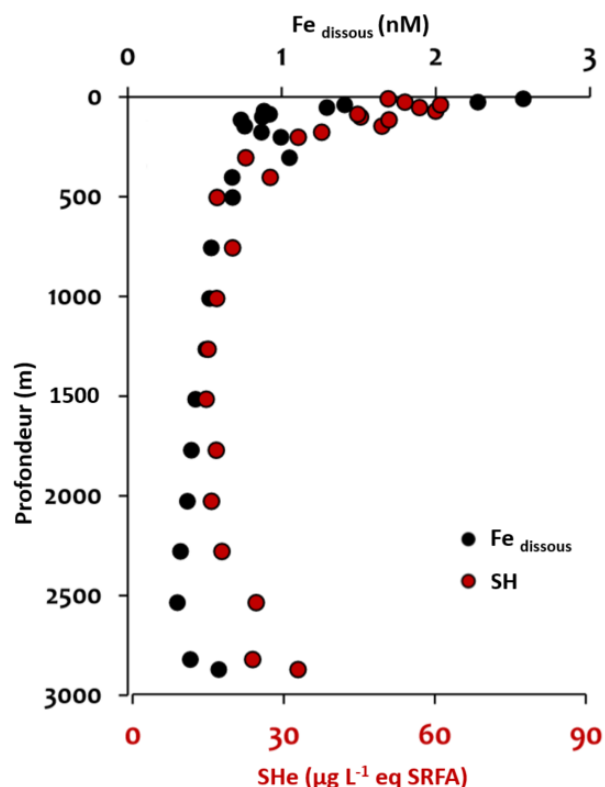


Figure I.20. Distribution verticale du fer dissous (nM, noir) et d'une substance humique électroactive (SHe, $\mu\text{g L}^{-1}$ eq SRFA Suwanee River Fulvic Acid Standard, rouge) en fonction de la profondeur (m) en mer Méditerranée (Dulaquais et al. 2018a).

Les SH ont un rôle important dans le transport, la disponibilité, l'accumulation (Picard & Felbeck, 1976), la photoréactivité et la spéciation du fer dans l'environnement marin (Boye et al., 2006 ; Bundy et al., 2018 ; Dulaquais et al., 2018a ; Laglera et al., 2007 ; Sukekava et al., 2018). Le fer est notamment transporté du continent vers la mer, complexé aux SHe des eaux douces (Figure I.21 ; Laglera et al., 2007 ; Laglera & van den Berg, 2009). En eaux cotières et océaniques peu profondes, les SHe peuvent représenter la concentration totale en ligand du fer. Des observations similaires ont également été rapportées dans le cas de l'océan ouvert et des eaux profondes, mais les données manquent pour certaines zones (Laglera & van den Berg, 2009). Boiteau et al. (2019) ont montré que jusqu'à 74% du fer s'associe aux SHe sous la couche euphotique au niveau du courant de Californie.

L'affinité du fer (III) pour le matériel humique aquatique diffère considérablement en fonction de la provenance de celui-ci dans le milieu, et de ses fractions de taille (Krachler et al., 2015). Il est également supposé que les SH d'origines fluviales peuvent jouer un rôle conséquent de transport dans les eaux de surface de l'océan Arctique et du Pacifique Nord (Krachler et al. 2015). Benner et al., (2005) ont montré que 25 – 33% de la MOD terrigène apportée à l'océan Arctique par les rivières est transportée vers l'Atlantique Nord. Une

augmentation de fer et de MOD terrigène dans les rivières a pour effet d'augmenter le flux de fer complexé vers les océans (Ilina et al., 2014 ; Kritzberg & Ekstrom, 2012 ; Kritzberg et al., 2014 ; Muller & Tankéré-Muller, 2012). Il a été démontré que les capacités de complexation des AF et des AH au fer diminuent avec la salinité. La floculation des AF et AH le long d'un gradient de salinité résulte d'une élimination de fer dissous. Ce phénomène a lieu aux points de mélanges entre les eaux douces et les eaux de mer (Yang et al., 2017).

Les SH importées par les estuaires et les SH marines fraîchement produites par le phytoplancton (Figure I.21) et potentiellement impliquées dans la complexation du fer (Dulaquais et al., 2018a) sont consommées par les bactéries pour la respiration anaérobie dans les eaux intermédiaires (Coates et al., 2002 ; Rosenstock et al., 2005). Le fer non assimilé est susceptible de s'adsorber sur la MOP avant son enfouissement dans le sédiment (Boyle et al. 1997). Une partie sera notamment remise en suspension par diffusion verticale (Frew et al., 2006).

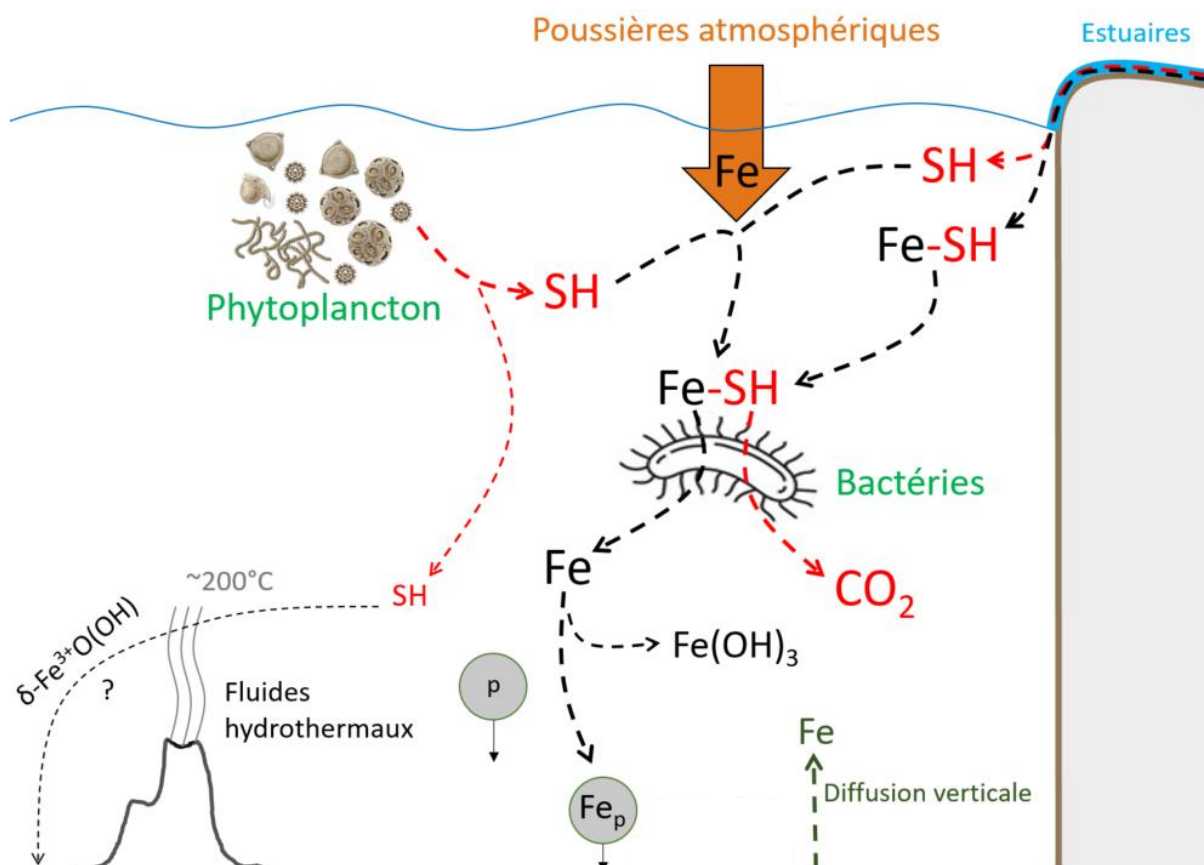


Figure I.21. Schéma théorique des liens entre la biogéochimie des substances humiques (SH) et le fer en milieu marin. L'utilisation des humiques par les bactéries pour la respiration anaérobie (Coates et al., 2002) a été observée dans le milieu marin pour des SH de différents poids moléculaires (Rosenstock et al., 2005). L'hypothèse selon laquelle les SH s'adsorbent sur les oxyhydroxydes de fer a été formulée par Dulaquais et al. (2020). La plupart des mécanismes représentés ne sont pas encore quantifiés.

Les SH réfractaires présentes en profondeur sont susceptibles de se dégrader au contact des fluides hydrothermaux à une température approchant 200°C. Elles sont possiblement fractionnées en molécules de FPM neutres (< 300 Da) (Dulaquais et al., 2020).

Par ailleurs, Gu et al. (1994, 1995) ont mis en évidence les phénomènes d'adsorption et de désorption de certaines fractions de la MOD des sols sur les oxydes de fer. Polyakov et al. (2013) ont montré que les hydroxydes de fer (II), impliqués dans la formation de nanoparticules de feroxyhyte ($\delta\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH)}$) en tant que réactifs intermédiaires, interagissent avec les SH en solution. Celles-ci auraient un rôle de stabilisant lors de la formation de ces FeOx, mais ce phénomène n'a encore jamais été observé dans le milieu marin. Un déficit de SH a récemment été lié à leur possible adsorption sur des FeOx, à proximité de sources hydrothermales, par changements de pH (Figure I.21). Les minéraux de fer enfouis dans le sédiment marin profond peuvent être considérés comme un puits de SH et donc de carbone océanique (Dulaquais et al., 2020).

I.5. Dynamique de la MOD dans l'Océan Pacifique

I.5.1. Hydrologie générale de l'Océan Pacifique

La distribution de la MOD dans l'Océan Pacifique est contrainte par la circulation des masses d'eaux en présence. Plusieurs caractéristiques physico-chimiques ont permis la différenciation des masses d'eau intermédiaires et profondes dans l'océan Pacifique Est (Rippert et al., 2017). La Figure I.22 permet de visualiser une stratification du bassin Pacifique, et de distinguer les distributions et les circulations des masses d'eau dans l'océan de surface et l'océan profond.

Le sous-courant Équatorial (Equatorial Undercurrent, EUC) est formé dans le Pacifique Ouest Équatorial par le courant Sud Équatorial (South Equatorial Current, SEqC) et le sous-courant côtier néo-guinéen (New-Guinea Coastal Undercurrent, NGCUC) (Dugdale et al., 2002 ; Fine et al., 1994). Lors du transport de l'EUC vers l'est du Pacifique Équatorial, sa branche supérieure se propage parallèlement à la thermocline, apportant des nutriments à la zone euphotique et stimulant la production primaire (Dugdale et al., 2002 ; Ryan et al., 2006). La branche inférieure de l'EUC ne remonte pas le long de l'équateur. Lors de son transport au-delà de l'équateur, celle-ci reçoit les eaux intermédiaires du Pacifique Équatorial (Equatorial Pacific Intermediate Water, EqPIW) de manière sous-jacente. Une partie de l'EqPIW alimente l'EUC

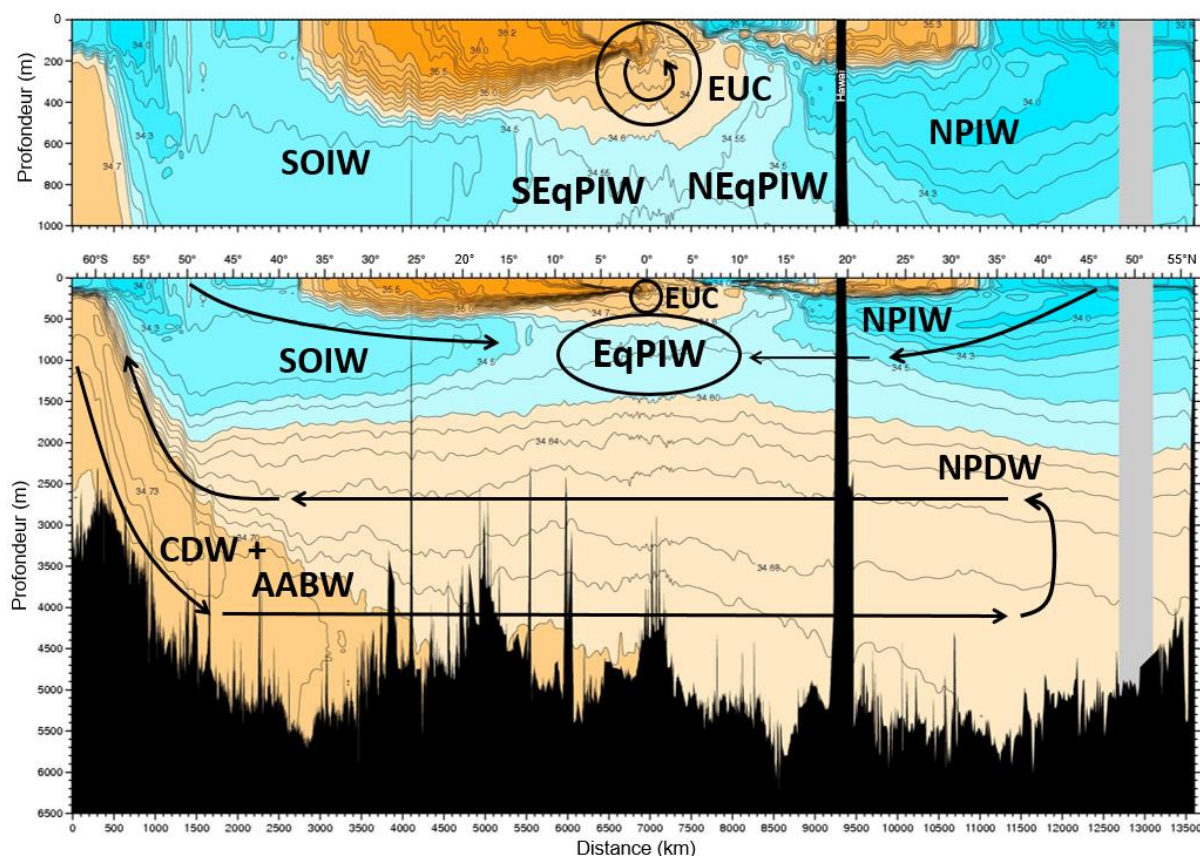


Figure I.22. Vue d'ensemble de la salinité (CTD) de l'océan Pacifique Est (Talley, 2007) et de son hydrographie le long du 150^{ème} méridien ouest. Les courants majeurs de subsurface ont été explicités par Kessler (2006), Tchernia (1980) et Tomczak & Godfrey (2013). Les zones de formations de la NPIW et de la SOIW ont été discutées par Bostock et al. (2013) et Talley (1993).

supérieur par mélange diapycnal (Dugdale et al., 2002 ; Qu et al., 2009 ; Rafter & Sigman, 2016). Le Tableau I.1 ci-après compile les données des traceurs physico-chimiques pour l'identification des masses d'eaux de l'Océan Pacifique pour la section présentée.

Une étude des distributions en nutriments a été menée par Dugdale et al. (2002) au niveau du Pacifique Équatorial. Cette étude montra que les concentrations en macronutriments comme les silicates ont une distribution asymétrique le long de l'équateur. Les concentrations en $\text{Si}(\text{OH})_4$ sont en moyenne plus abondantes au nord de l'équateur (50 – 115 μM , Tableau I.1) qu'au sud (20 – 100 μM , Tableau I.1). Ces observations ont été confirmées par l'analyse d'autres traceurs physico-chimiques, révélant des concentrations élevées en phosphates (2,25 – 2,75 μM , Tableau I.1), et une concentration en oxygène plus faible pour la partie nord de la EqPIW (0 – 75 μM , Tableau I.1). Cette masse d'eau peut donc être distingué en deux composantes : la NEqPIW (Northern EqPIW) et la SEqPIW (Southern EqPIW) (Bostock et al. 2010). La SEqPIW est majoritairement formée par les eaux intermédiaires de l'océan Austral (Southern Ocean Intermediate Water, SOIW), elles-mêmes formées à $\sim 50^\circ\text{S}$. La remontée

d'eaux profondes du Pacifique Nord (North Pacific Deep Water, NPDW) intervient également dans la formation de la SEqPIW dans l'océan moderne, par mélange diapycnal avec la SOIW (Bostock et al., 2010). Les eaux de la SOIW sont constituées des eaux Subarctiques modales (SAMW) et Antarctique intermédiaires (AAIW) (Pena et al., 2013). La SAMW est détectée entre ~300–800 m de profondeur, et est formée au cours de l'hiver austral par mélange profond et intense le long du Front Subantarctique (Bostock et al., 2013 ; McCartney, 1977). La partie la plus dense de la SAMW est l'AAIW, descendant le long de la colonne d'eau entre 800 et 1400 m, et se caractérise par un minimum de salinité.

La NPDW est initialement formée dans le bassin Nord Pacifique, par upwelling et diffusion des eaux circumpolaires profondes (Circumpolar Deep Waters, CDW) qui pénètre dans le Pacifique Sud avec les eaux Antarctiques de fond (Antarctic Bottom Waters, AABW) (Tomczak & Godfrey, 2013). En dessous de 3500 m, les eaux très denses de l'AABW sont piégées par la bathymétrie (~30°S) et ne peuvent pas se propager davantage vers le nord. Ces eaux remontent par des mécanismes de diffusions faibles et quittent progressivement le bassin du Pacifique (Orsi et al., 1999). Les eaux profondes du Pacifique Nord sont les plus anciennes sur Terre. Elles se caractérisent par une concentration faible en oxygène ainsi que des concentrations relativement élevées en nutriments inorganiques, particulièrement en silicates et un taux de CO₂ important. D'autre part, les eaux intermédiaires du Pacifique Nord (North Pacific Intermediate Waters, NPIW) présentent également une concentration élevée en nutriments. Ceci vient du fait que ces eaux sont rarement exposées à une consommation intense en nutriments par les producteurs primaires (Sarmiento et al., 2004). La formation de la NPIW est étroitement liée à celle des eaux intermédiaires de la mer d'Okhotsk. Celles-ci sont formées en zones de polynies côtières en mer d'Okhotsk, en période hivernale de formation de glace de mer (Shcherbina et al., 2003). Les eaux intermédiaires froides et peu salées d'Okhotsk sont transportées par le courant chaud et moins dense de Kuroshio qui se propage vers le nord. Un mélange de ces deux masses d'eau se forme à l'est du Japon, dans le Pacifique Nord-Ouest (Talley, 1993). La NPIW est observée entre 300 et 800 m de profondeur, et se propage dans le Pacifique Nord vers le sud et l'est. Cette masse d'eau alimente ainsi le courant californien de surface et le contre-courant nord-équatorial (NECC) (Reid, 1965 ; Talley, 1993).

Tableau I.1. Intervalles des données des traceurs physico-chimiques pour les différentes masses d’eau citées pour le secteur du Pacifique. ^aBostock et al. (2010), ^bTalley et al. (2011), ^cKim & Park (2008), ^dPeters et al. (2018), ^eFourrier et al. (2022), ^fWagener et al. (2018), ^gEmery & Meincke (1986), ^hHartin et al. (2011), ⁱCarter et al. (1986), ^jHayers & Strutton (2013), ^kLocarnini et al. (2018), ^lKey et al. (2002), ^mFielder & Talley (2006), ⁿAnakawa et al. (2009), ^oBehrens et al. (2018), ^pOrsi et al. (1999), ^q(2002), ^rBercovici & Hansell (2016). Les abréviations sont détaillées dans le texte.

Traceur	Masse d'eau	NPIW ^{a, b, c}	EqPIW ^{a, d, e}		SAMW ^{b, h, i, j}	AAIW ^{a, g}	NPDW ^{k, l, m, n, o}	CDW ^{d, p, q, r}		AABW ^{k, l, m, p, q}
			NEqPIW	SEqPIW				UCDW	LCDW	
Salinité		33,9 – 34,1	34,5 – 34,6	34,5 – 34,6	34,0 – 34,2	34,3 – 34,5	34,6 – 34,7	34,57	34,73	34,6 – 34,8
Température potentielle θ (°C)		6 – 10	~7,5 – 8		4 – 9	2 – 10	1,4 – 6,4	0 – 2	-1 – 1,5	≤ 0,5
Densité potentielle (σ_θ)		26,7 – 26,8	27,3	27,3	26,8 – 27,2	27,06 – 27,40	27,7 – 27,8	27,59	27,79	> 27,8
Oxygène (µM)		0 – 150	0 – 75	75 – 125	> 200	200 – 250	100 – 135	168	190	190 – 210
Phosphate (µM)		2,0 – 3,2	2,25 – 2,75	2,25 – 2,75	~0,9 – 1,7	1,25 – 2,25	2,4 – 2,8	2,4	2,2	2,1 – 2,3
Nitrate (µM)		25 – 45	35 – 40	30 – 45	~13 – 24	20 – 35	37 – 40	34,5	31,9	31 – 34
Silicate (µM)		60 – 150	50 – 115	20 – 100	~4 – 11	5 – 80	150 – 170	77	92	110 – 125

I.5.2. Distribution de la MOD du Pacifique

La MODR est communément présentée comme un réservoir à la distribution uniforme dans l'océan, sa fraction biodisponible (MODL) étant considérée en grande partie produite au sein de la couche euphotique. Il est également admis que la dégradation biologique, ainsi que la reminéralisation de la MOD marine, en majorité par les bactéries hétérotrophes, ont lieu au fil du temps et de la profondeur (Carlson & Hansell 2015). Les processus de production et de consommation de COD se combinent aux mouvements des masses d'eaux, sa distribution étant régulée par la circulation dans l'Océan Pacifique (Figure I.23, Hansell & Carlson, 2015).

La section présentée en Figure I.23 montre la distribution du COD ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) le long d'une section méridionale de l'océan Pacifique (151°O ; $60^\circ\text{N} \rightarrow 80^\circ\text{S}$). Les concentrations sur l'ensemble de la section varient entre 35 et $70 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Les teneurs les plus élevées se situent dans les eaux de surface (*i.e.* $> 65 \mu\text{mol kg}^{-1}$) entre 60°N et 40°S . On observe également des concentrations relativement élevées en surface de part et d'autre de ces latitudes. La propagation du COD produit en surface dans les gyres subtropicaux est induite par la circulation des vents. Lors de la formation des eaux modales à $\sim 40^\circ\text{S}$, la plongée entraîne un export de COD au-dessus de $\sim 700 \text{ m}$ de profondeur (Tomczak & Godfrey, 2013).

Le Pacifique Sud intérieur s'enrichit progressivement en COD par les AAIW, qui plongent sous les eaux de la SAMW, et par les apports des eaux profondes circumpolaires

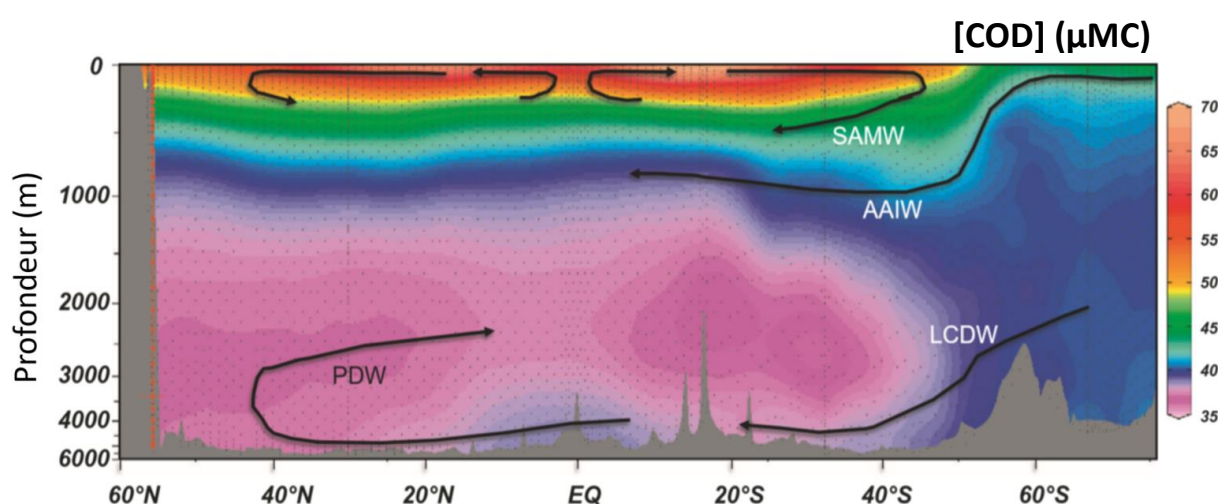


Figure I.23. Distribution du carbone organique dissous (COD) ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) le long d'une section méridionale de l'Océan Pacifique (151°O ; $60^\circ\text{N} \rightarrow 80^\circ\text{S}$) en fonction de la profondeur (m). Différentes masses d'eau sont rapportées par leurs initiales : SAMW pour Subarctic Mode Water ; AAIW pour Antarctic Intermediate Water ; LCDW pour Lower Circumpolar Deep Water ; PDW pour Pacific Deep Water ; et les flèches décrivent une vision simplifiée de leurs circulations dans le bassin du Pacifique (Hansell & Carlson, 2015).

inférieures (LCDW) par l'Océan Austral (Hansell et al., 2009). Une diminution progressive des teneurs en COD dans le Pacifique Nord profond est observée ; ces eaux étant les moins renouvelées de l'océan global (Tomczak & Godfrey, 2013). Ceci met en évidence la minéralisation continue du COD. La boucle de retour formée par les eaux profondes du Pacifique (PDW) sépare physiquement l'AAIW et la LCDW (Kawabe & Fujio, 2010) en transportant des eaux appauvries en COD vers le bassin Sud Pacifique à des profondeurs intermédiaires (Hansell & Carlson, 2015).

I.5.3. Accumulation et export du COD dans l'océan Pacifique

Il est établi que la MOD marine dérive de la production biologique des eaux de surface. La MOD serait ensuite consommée par respiration microbienne et les principaux composés réfractaires, échappant à la dégradation microbienne (Barber, 1968), s'accumuleraient dans l'océan profond (*i.e.* $\sim 38\text{--}36 \mu\text{mol kg}^{-1}$ dans le Pacifique profond, Figure I.23, Hansell et al., 2009).

Tableau I.2. Concentrations (μM) en carbone organique dissous (COD) marin mesuré par combustion catalytique à haute température (CHT) à partir de 1995 dans l'océan Pacifique (adapté de Hansell & Carlson, 1998a, 2013, 2015 ; Ogawa & Tanoue, 2003).

Région de l'Océan Pacifique	Latitude	COD (μM)		Référence
		Surface	Profond	
Équatorial	–	60–70	35–40	Sharp et al., 1995
Centre Équatorial 140°O	0°	63–67	39,5	Carlson & Ducklow, 1995
Centre Équatorial 140°O	12°S–12°N	60–80	36	Peltzer & Hayward, 1996
Centre Équatorial 140/135°O	12/2°S	72–82	44–45	Skoog & Benner, 1997
Ouest Équatorial 170°E–150°O	12°N–5°N	65–70		Hansell et al., 1997
Sud-Ouest 170°O	42°S–0°	65–90	43	Hansell & Carlson, 1998a
				Doval & Hansell, 2000
Sud-Est Tropical 152°O–77°O	10°S	45–75	32–42	Buck et al., 2018
Est 103/110°O	67°S–23°N	40–85	–	Hansell & Waterhouse, 1997
Nord	23/58°N	–	34–39	Hansell & Carlson, 1998a

Les concentrations des différentes régions du Pacifique sont compilées dans le Tableau I.2 ci-après. Les eaux de surface concernent la couche de mélange (ou <100 m) en ne considérant pas les zones côtières, et les eaux profondes concernent les profondeurs >1000 m en ne considérant pas les concentrations exceptionnellement élevées (Hansell & Carlson, 1998a, 2013, 2015 ; Ogawa & Tanoue, 2003).

Il est admis que les variations de COD en surface sont largement dues au transport hydrologique combiné aux processus biologiques dans la couche superficielle. Ces observations ont été menées pour différentes régions productives, sièges de convections verticales et d'advections horizontales (Copin-Montégut & Avril, 1993 ; Hansell & Carlson, 2001 ; Peltzer & Hayward, 1996). Le renouvellement du COD dans la couche superficielle se produit sur des échelles de temps de l'ordre de plusieurs mois à un an, en ce qui concerne le pool réfractaire (Carlson et al., 1994).

La principale différence en termes d'export de COD vers l'océan profond entre l'Océan Pacifique et les autres bassins océaniques pourrait être due à une accumulation plus importante en COD au sein des autres océans (Ogawa & Tanoue, 2003). Les concentrations élevées en COD dans les eaux superficielles témoignent également de la stratification verticale, restreignant le mélange vertical en particulier dans le Pacifique Central Équatorial (~60–80 μM , Tableau I.2 ; Carlson & Ducklow, 1995 ; Peltzer & Hayward, 1996 ; Skoog & Benner, 1997). Toutefois, les puits de COD produit en surface ne sont pas totalement documentés dans la zone euphotique. La convection verticale profonde limite potentiellement l'accumulation du COD marin au sein de la couche superficielle malgré une forte production, en accord avec la Figure I.8 (Ogawa et al., 1999).

I.5.4. Le COD dans les eaux profondes du Pacifique

Les eaux profondes de l'Océan Pacifique sont alimentées en COD par les eaux Subarctiques intermédiaires (AAIW, localisées <1500 m), comme décrit en Figure I.23 par mélange vertical (Hansell & Carlson, 2013). Les turbulences induites par les marées mènent à ce mélange qui coule progressivement dans la colonne d'eau (Tomczak & Godfrey, 2013). L'incrément de concentration du courant circumpolaire profond vers le Pacifique Sud n'est pas encore expliqué en termes de mécanismes. Néanmoins, les eaux plongeantes de surfaces pourraient contribuer à cet enrichissement en COD (Hansell & Carlson, 1998a). Les eaux profondes du Pacifique Nord sont les plus anciennes au monde dans la mesure où la ventilation

au contact de l'atmosphère est physiquement obstruée (Tomczak & Godfrey, 2013). La PDW Nord (NPDW), masse d'eau à la salinité intermédiaire, est formée par mélange de l'AAIW et de la LCDW et coule vers le sud à mi-profondeur, appauvrissant en COD le bassin Pacifique Sud ($<40 \mu\text{mol kg}^{-1}$) jusqu'à $\sim 50^\circ\text{S}$ (Hansell & Carlson, 2013). Lors du transport et du mélange de la PDW, un puits de COD agit à l'intérieur du bassin à l'échelle de temps du centenaire. En effet, les eaux proches du fond sont lentement appauvries en COD au cours du temps, avec un déficit moyen estimé de $\sim 3\text{-}4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (Hansell & Carlson, 2013). Le flux de transport des eaux profondes du Pacifique Nord, siège de la formation de la NPDW, est évalué entre 1,5 et 5 Sv (1 Sverdrup = $10^6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). Le flux susmentionné situe le déficit de COD entre 1,7 et 5,7 TgC an^{-1} . Une perte de $\sim 1\text{-}2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en COD est également observée dans le Pacifique Sud, représentant un flux compris entre 1,5 et 6,8 TgC an^{-1} , pour un transport des eaux profondes estimé à 4 – 9 Sv via la NPDW (Ganachaud & Wunsch, 2000 ; Macdonald, 1998 ; Schmitz, 1996).

Dans l'océan moderne, une fraction importante du CODR est éliminé par oxydation UV, mais ce processus est restreint à l'océan de surface (Mopper & Kieber, 2002). Du fait, le puits profond de CODR ne peut être associé à ce phénomène et les mécanismes possibles de ce déficit en COD ne sont pas connus pour l'océan profond à l'heure actuelle. Les concentrations très faibles sont supposément associées à un excès de dégradation microbienne, se produisant lorsqu'un nouveau pool de carbone est incorporé par la solubilisation de matériel particulaire qui sédimente (« *priming effect* » Shen & Benner, 2020 ; Kuzyakov et al., 2000), ou par ses mouvements verticaux (Hansell & Carlson, 1998a). L'adsorption de MOD sur la MOP en suspension a également été discutée par Druffel et al., (1996) pour tenter d'identifier le puits de COD dans le Pacifique Nord profond. Ce processus pourrait avoir un impact significatif sur la biogéochimie de la MOD marine aux échelles de temps de la circulation profonde du Pacifique.

I.6. Complexation du fer par la MOD dans l'Océan Pacifique

Une partie de l'Océan Pacifique (zone HNLC au nord et secteur équatorial) est potentiellement limité en fer et en ligands organiques du fer en comparaison avec d'autres bassins océaniques comme l'Atlantique (Buck et al., 2018 ; Gledhill & Buck, 2012). Des études récentes ont permis de renseigner la distribution de différentes classes de ligands organiques du fer (Buck et al., 2018) et de caractériser des ligands sidérophores du Pacifique (Bundy et al., 2018). Les concentrations et les constantes conditionnelles de stabilité de ligands du fer ont été

déterminées par électrochimie (CSV-AdCEL) dans plusieurs zones de l'océan Pacifique. Les ligands caractérisés par cette technique ont été différenciés en trois classes L₁, L₂ et L₃, aux constantes de stabilité (ou de formation) conditionnelle décroissantes. Ceux de la classe L₁ sont les ligands les plus forts ($\log K_{\text{FeL}, \text{Fe}'}^{\text{cond}} > 12$) et impliquent de nombreux sidérophores (Barbeau et al., 2003 ; Buck et al., 2010 ; Rue & Bruland, 1995). Les ligands L₂ sont relativement forts ($\log K_{\text{FeL}, \text{Fe}'}^{\text{cond}} = 11 - 12$) et peuvent inclure également de nombreux sidérophores, des composés issus de leur photo-dégradation (Barbeau et al., 2003 ; Wu & Luther III, 1995) et des AH complexant le fer (Batchelli et al. 2010 ; Laglera & van den Berg, 2009). Les ligands de la classe L₃ ($\log K_{\text{FeL}, \text{Fe}'}^{\text{cond}} = 10-11$) sont de plus faibles complexants et impliquent notamment les standards de SRFA, employés en tant que ligands de références dans des études en CSV (voir Figures I.18&I.20 ; Dulaquais et al. 2018a ; Laglera & van den Berg, 2009). Une différenciation de la stabilité des ligands du fer a été renseignée à partir de ces critères en fonction des zones étudiées de l'océan Pacifique.

Rue & Bruland (1995) ont mis en évidence la présence de ligands forts du fer (L₁ ; 0,44 nM) dans les eaux de surface de l'océan Pacifique Nord-Central (≤ 300 m), ainsi que des ligands de classe L₂ le long de la colonne d'eau (1,50 nM). La totalité du pool de ligands organiques fait partie de la classe L₂ dans les eaux profondes (> 500 m) de cette zone (2 nM). Plus tard, l'expansion des études par CSV-AdCEL dans une grande partie du Pacifique confirma ces observations. Des concentrations élevées en ligands L₁ en surface (1,3 – 2,0 nM), une saturation des ligands L₁ en fer dissous ou l'absence de ligands L₁ en profondeur, et la prédominance de ligands L₂ en profondeur (> 1000 m) ont récemment été observées dans plusieurs zones de l'océan Pacifique (Fitzsimmons et al., 2015 ; Kondo et al., 2012 ; Kondo & Moffett, 2015).

Buck et al., (2018) ont également étudié les distributions des concentrations en fer dissous, en COD et en ligands organiques du fer le long d'une section de l'océan Pacifique Sud-Est Tropical (Figure I.24) (parallèle 10°S, GEOTRACES GP16). Cette zone inclut notamment les régions de l'upwelling du Pérou, des eaux déficientes en oxygène, d'autres à proximité du système hydrothermal de la dorsale du Pacifique Est, et les eaux oligotrophes de la gyre subtropicale du Pacifique Sud. Au regard de la Figure I.23, Les concentrations en ligands totaux (L₁ + L₂ + L₃) (0 – 6 nM eq Fe) excèdent celles en fer dissous (0 – 2 nM) sur presque toute la section. Des exceptions sont néanmoins observées au niveau du plateau continental (77°O – 80°O) et à proximité du panache hydrothermal (~114°O) en profondeur (2500 – 2600 m).

L'étude a également montré une corrélation importante entre la distribution en ligands L_1 et en fer dissous sur cette section. Les ligands de type L_2 et L_3 ont été observés prédominants en profondeur (Buck et al., 2018). La composition chimique ou l'identité d'aucun ligand ne sont caractérisées dans ce type d'étude.

Dans l'hypothèse, les ligands aux constantes de stabilité conditionnelle les plus faibles sont des SH (Laglera et al., 2007) ou dans une moindre mesure des exopolysaccharides (Hassler et al., 2011). La forte photoréactivité des SH en surface (Coble, 2007) et leur grande contribution au pool de COD en profondeur (Hassler et al., 2017, 2020 ; Heller et al., 2013 ; Yamashita & Tanoue, 2009) permet de supposer un rôle important de ces SH dans la complexation et la spéciation du fer dans l'océan Pacifique. En effet, les SH des environnements profonds et particulièrement des systèmes hydrothermaux pourraient contrôler le transport et la biodisponibilité du fer au sein du Pacifique (Sarma et al., 2018).

Bundy et al. (2018) ont renseigné la contribution de sidérophores dans le cycle du fer, en identifiant leur composition chimique en zone euphotique de la gyre subtropicale de l'océan Pacifique Nord. Les ligands étudiés font partie de la classe des ligands forts. La déféroxamine ($\log K_{FeL, Fe'}^{cond} = 14 - 14,54$) par exemple est un ligand détectable dans la couche de surface ($0,1 - 2 \text{ pmol L}^{-1}$), et les amphibactines ($\log K_{FeL, Fe'}^{cond} = 12 - 12,5$) sont rencontrées au-delà de 200 m de profondeur ($0,8 - 11 \text{ pmol L}^{-1}$). Les distributions verticales des concentrations en déféroxamines et en amphibactines diffèrent également dans cette zone. Ceci suppose des stratégies distinctes entre ces deux types de ligands pour la complexation du fer.

La déféroxamine complexerait le fer issu des poussières dans la couche de surface de l'océan Pacifique, et lors du recyclage de la MOD dans la colonne d'eau inférieure, le fer s'associerait à l'amphibactine (Bundy et al., 2018). La déféroxamine G est un ligand organique sidérophore de la famille des acides monocarboxyliques et la déféroxamine E est un acide hydroxamique cyclique sidérophore. Ces deux composés ont des masses molaires avoisinant 600 g mol^{-1} (Meiwes et al., 1990 ; Wang et al., 2020) et sont donc inclus dans l'intervalle de taille des SH. Les amphibactines sont des peptides aux masses molaires $> 700 \text{ g mol}^{-1}$ (McLean et al., 2016) et sont aussi comprises dans cet intervalle. Peu d'études menées jusqu'à présent s'attachent à caractériser la fraction de composés de la MOD impliquée dans la complexation et la spéciation du fer.

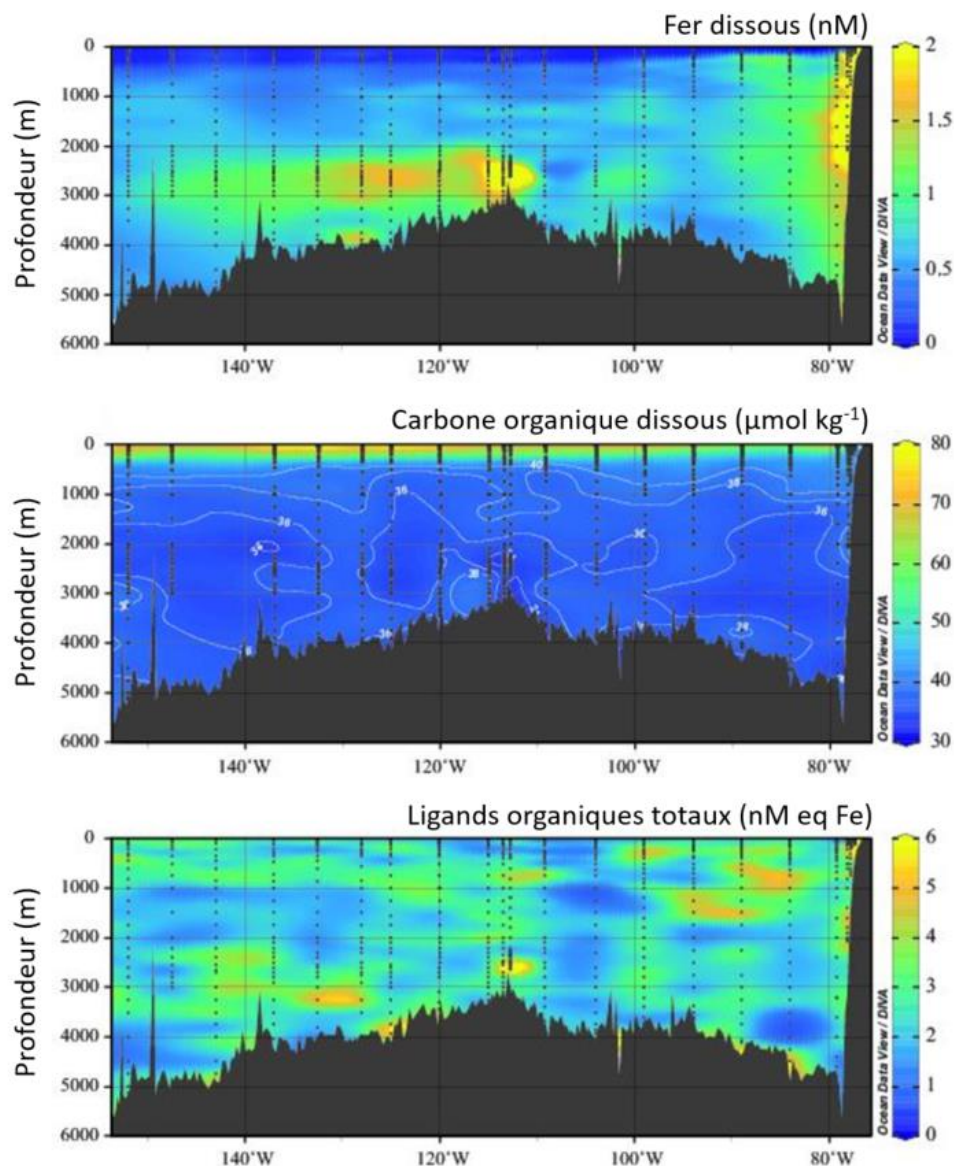


Figure I.24. Distributions des concentrations en fer dissous, en COD et en ligands organiques totaux le long du 10^{ème} parallèle sud (152°O – 77°O) de l’océan Pacifique Sud-Est Tropical (campagne GEOTRACES GP16). Les isolignes sur le profil du COD mettent en évidence des changements de concentrations de 2 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ en particulier dans les eaux profondes (Buck et al., 2018).

Compte tenu de la persistance des ligands du fer de type humiques (L_{FeHS}) dans toute la colonne d’eau (Dulaquais et al., 2018a ; Fourrier et al., 2022a ; Laglera et al., 2019 ; Whitby et al., 2020b), leur rôle dans la biogéochimie marine du fer doit être examiné davantage. Les interactions entre le fer et les L_{FeHS} ont été étudiées précédemment en mesurant les deux paramètres indépendamment (Batchelli et al., 2010 ; Bundy et al., 2014, 2015 ; Krachler et al., 2015 ; Laglera & van den Berg 2009 ; Slagter et al., 2017 ; Dulaquais et al., 2018a), ce qui soulève de plus en plus de questions sur les liens entre leurs biogéochimies respectives. Grâce à l’optimisation des méthodes électrochimiques, un nouveau tournant a récemment été opéré avec la possibilité de quantifier la quantité effective de fer complexé par le L_{FeHS} dans un

échantillon naturel (Sukekava et al., 2018). La première application de cette méthodologie à des échantillons de l'Océan Arctique a mis en évidence que le fer dissous lié aux SH représente ~80% du fer dissous total dans ce bassin alimenté par des apports fluviaux (Laglera et al., 2019). Ce résultat a de grandes implications notamment pour l'exportation de fer dissous de la surface de l'Arctique vers l'Atlantique profond et encourage la communauté scientifique à étendre ce type de mesures à d'autres bassins océaniques. Pour confirmer l'importance des L_{FeHS} dans la biogéochimie du fer, de nouvelles données sont nécessaires. En effet, les données provenant d'échantillons profonds sont encore rares (Whitby et al., 2020a).

Ces éléments mettent en lumière un intérêt tout particulier à analyser de manière semi-spécifique les SHe dans l'étude de la stabilisation du fer dans l'Océan Pacifique. Leur rôle est jusqu'à présent considéré comme mineur dans le Pacifique Sud dans la spéciation du fer (Cabanès et al., 2020), mais aucune étude détaille ces propriétés en zone d'hydrothermalisme actif. La composition des ligands organiques est susceptible de changer en fonction des conditions/pressions environnementales (Boiteau et al., 2016). Les SH et leur fraction électroactive représentent potentiellement une fraction importante du COD de l'océan profond, et leur rôle ne peut être négligé dans le cycle du fer à proximité de systèmes hydrothermaux.

I.7. Conclusions

La littérature scientifique évoquée met généralement en avant une caractérisation de la MOD marine de manière globale ou très spécifique dans plusieurs régions océaniques. Il s'avère qu'une caractérisation globale de la MOD amorce de nombreuses études mais n'est pas toujours suffisante pour renseigner sa biogéochimie. Ce type d'approche est donc usuellement corroboré par son adjonction à des analyses qualitatives spécifique ou semi-spécifiques. Les techniques de mesures spécifiques ont permis d'évidents progrès dans la description des composés de la MOD et leur réactivité tout environnement aquatique confondu (Hertkorn et al., 2006 ; Ogawa & Tanoue, 2003). Malgré cela, ces techniques comprennent des instruments aux coûts importants, une omniprésence quasi-indispensable d'opérateurs et des efforts de maintenance particuliers. Des étapes d'extractions et d'isolations sont également nécessaires en amont de ce type d'analyses. Au laboratoire, ces éléments peuvent entraver l'application de ces techniques en routine. D'autre part, les analyses spécifiques de la MOD engendrent l'obtention de spectres d'une certaine complexité, décrivant un grand nombre de formules brutes, et d'une diversité

moléculaire importante admettant de multiples formes isomères possibles au sein d'un même échantillon. À ce jour, la prévalence d'aucun composant de la MOD marine n'est discernable à l'échelle moléculaire sur la base d'échantillons issus d'environnements marins contrastés (Leyva et al., 2019 ; Zark & Dittmar, 2018 ; Zark et al., 2017). Ceci reflète les limites de la caractérisation du mélange complexe qu'est la MOD marine par des techniques d'analyses spécifiques.

Tous ces paramètres justifient le besoin de descripteurs semi-spécifiques représentatifs des fractions de la MOD (e.g. labile, réfractaire, FPM, HPM...), manquant généralement pour modéliser une dynamique des différentes familles de composés de la MOD et quantifier leur contribution à la pompe biologique de carbone océanique. Des approches semi-spécifiques comme la chromatographie ou les mesures optiques permettent en outre de différencier aisément les natures réfractaires et labile de la MOD, en s'affranchissant de caractérisations moléculaires complexes. Aucune extraction ou purification des échantillons n'est habituellement nécessaire en amont de mesures au moyen d'outils semi-spécifiques (Minor et al., 2014). Ce type d'analyse représente un compromis dans l'étude de la MOD pour l'application à des campagnes océanographiques impliquant un nombre important d'échantillons.

Enfin, les liens entre éléments organiques et les éléments inorganiques comme les métaux traces bioessentiels de l'océan restent peu documentés à ce jour. Ces deux réservoirs se révèlent pourtant interconnectés et de rares études s'intéressent à des échanges pour une description de leurs spéciations respectives (Meskhidze et al., 2019 ; Zhang et al., 2019). Les relations entre la biogéochimie de la MOD et le cycle des métaux traces comme le fer, élément indispensable à de nombreux processus cellulaires du phytoplancton et des bactéries marines (Sunda 1989), sont notamment accessibles par le biais de diverses techniques électrochimiques semi-spécifiques (Gledhill & van den Berg, 1994 ; Laglera et al., 2007 ; Quentel et al., 1986 ; Sukekava et al., 2018 ; Whitby & van den Berg, 2015). Dans l'océan de surface, plus de 99% du fer dissous est présent sous forme de complexes organiques de fer, soit complexé par la MOD (Powell & Donat, 2001 ; Rue & Bruland, 1995, 1997 ; van den Berg, 1996 ; Wu & Luther III, 1995). À titre d'exemple, l'importance des connexions entre les réservoirs organiques et inorganiques dans l'océan peut être nettement remarquée par les corrélations significatives entre les distributions verticales en fer dissous et en SHe (Dulaquais et al., 2018a, 2019). L'émergence récente de programmes internationaux comme BioGeoSCAPES se consacrent dès

lors à quantifier et caractériser les distributions des éléments traces métalliques en lien avec les réservoirs organiques, dont le compartiment dissous, dans tous les océans. L'importance des ligands humiques dans la biogéochimie du fer n'a été documenté à ce jour qu'à l'échelle de l'Océan Arctique (Laglera et al., 2019) et de nouvelles données sont nécessaire pour documenter l'océan ouvert, profond (Whitby et al., 2020a) et influencé par hydrothermalisme.

I.8. Objectifs de la thèse

Dans ce contexte, le travail de thèse consiste dans l'étude de **la biogéochimie, la spéciation et la réactivité de la MOD à grande échelle dans l'Océan Pacifique**. L'objectif principal est de documenter la dynamique des différentes familles des composés de la MOD. Cette étude s'appuie sur l'analyse d'un nombre important (484) d'échantillons d'eau de mer de deux zones océanographiques particulières :

- le Pacifique Sud-Ouest Tropical, siège d'un arc hydrothermal peu profond, échantillonné au cours de la campagne française TONGA (2019) ;

- le Pacifique Nord-Est, comportant une grande diversité de domaines biogéochimiques, échantillonné le long d'une section s'étendant de l'Alaska à Tahiti dans le cadre d'une collaboration internationale. Ce projet est la seule contribution française à l'expédition GEOTRACES US-GP15 (2018). Le choix de domaines biogéochimiques contrastés de l'océan Pacifique permet de dessiner une vue d'ensemble de la MOD pour en caractériser les différents types : réfractaire, labile et en particulier la contribution de différentes fractions complexantes vis-à-vis des ETM.

La MOD marine est étudiée de manière globale et semi-spécifique pour une caractérisation des sources et des puits des différentes fractions qui la composent. **Les analyses seront effectuées au moyen de la chromatographie liquide par exclusion stérique à multi détection (carbone, azote et UV). Dans le cas particulier de la famille des SH, des analyses électrochimiques seront également effectuées.** Ces techniques permettent d'étudier, et ceci pour la première fois, la contribution des différentes familles de composés de la MOD au pool de COD et au cycle de l'azote. L'obtention d'un spectre de taille des composés organiques dissous d'une part, ainsi qu'une étude quantitative de la distribution des SH d'autre part, permettra de décrire de manière fine le continuum taille-réactivité (Benner & Amon, 2015) à l'échelle d'un bassin océanique. L'implication de la MOD en tant que réservoir d'azote

biodisponible pour les communautés planctoniques est étudiée entre autres par les variations du rapport C:N dans les différents domaines océaniques de l'Océan Pacifique.

Une description hauturière des composés soufrés de type TA devrait permettre de mettre en évidence leur origine biologique autochtone ou abiotique et d'estimer leur contribution globale au pool de MOD hydrophile de FPM. Ceci est une première approche de la composante soufrée de la MOD marine et de sa sulfurisation le long de la colonne d'eau sans extraction préalable ou extrapolation de données.

Le fer dissous et la MOD seront étudiés comme un unique ensemble au sein duquel les processus régissant le cycle océanique de la MOD ne sont pas forcément distincts de ceux des éléments traces. De ce fait, la capacité complexante de la fraction des humiques fait d'une part l'objet d'analyses électrochimiques de manière globale sur toute la colonne d'eau. D'autre part, cette propriété est abordée pour **étudier le rôle des humiques dans la stabilisation du fer issu du volcanisme sous-marin peu profond.** Comme les oxhyhydroxides de fer (FeOx) sont massivement présents dans les environnements hydrothermaux et peuvent persister sous forme colloïdale dans la panache distal (Fitzsimmons et al., 2017 ; Lough et al., 2019), **des expériences cinétiques complémentaires sont adjointes pour étudier la capacité des L_{FeHS} à solubiliser les FeOx dans l'eau de mer.**

Chapitre II

Matériel et Méthodes

II.1. Prélèvements et conditionnement des échantillons

Des échantillons d'eau de mer de l'Océan Pacifique Sud-Ouest Tropical ont été prélevés au cours de la campagne TONGA (213 échantillons, 20°S – 24°S ; -166°O – 165°O, GEOTRACES GPpr14 à bord du navire océanographique l'*Atalante*, en novembre 2019) et dans le Pacifique Est au cours de la campagne GEOTRACES US-GP15 (405 échantillons, 53,67°N – 20°S ; -156,93°O – -152°O, à bord du navire océanographique *Roger Revelle* entre septembre et novembre 2018, Figure II.1).

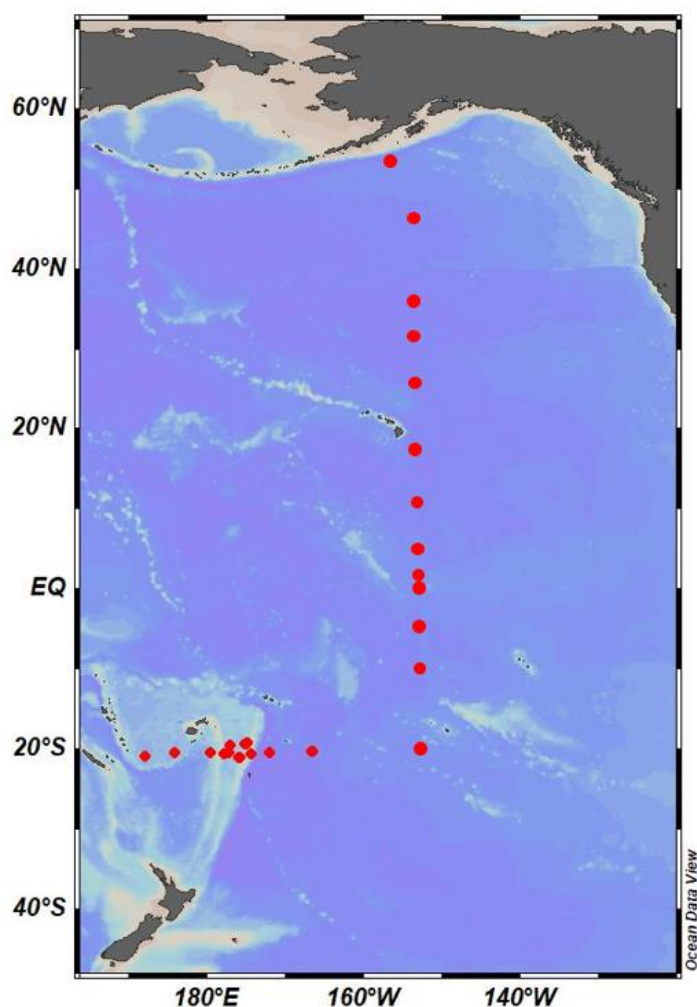


Figure II.1. Stations étudiées dans le cadre de ces travaux de thèse, issues des campagnes TONGA (GEOTRACES GPpr14) et GEOTRACES US-GP15 dans l'océan Pacifique.

Lors de la campagne TONGA, les prélèvements ont été effectués à l'aide d'une rosette spécifique à l'analyse des métaux traces « *trace metal clean* » (TMC), munit d'un cadre en aluminium poudré au polyuréthane, équipé de vingt-deux bouteilles GO-FLO de 12 litres en revêtement Téflon (*General Oceanics*) tractées par un câble en Kevlar®. La température potentielle (θ), la salinité (S) et l'oxygène dissous (O_2), ont été mesurés à l'aide de capteurs

(SBE9+) conductivité-température-profondeur (CTD) déployés sur la rosette. Les protocoles de nettoyage de tout le matériel d'échantillonnage ont été effectués selon les directives du manuel GEOTRACES *Cookbook* (<http://www.geotraces.org>). Après les prélèvements, les bouteilles GO-FLO ont été transférées dans un conteneur propre équipé d'une hotte à flux laminaire de classe 100. Chaque échantillon a alors été prélevé dans un délai de moins d'une heure après le retour de la rosette CTD sur le pont. La filtration des échantillons pour l'élimination des particules a été effectuée sur filtre polyéthersulfone (PES, 0,45 μm , Supor®) nettoyés à l'acide. Les filtrats ont ensuite été collectés dans des flacons en polyéthylène de haute densité (HDPE) de 125 mL, préalablement nettoyés à l'acide (HCl, 0,1 M, Suprapur®, >99%) et rincés à l'eau ultrapure. Ces flacons ont immédiatement été stockés dans un double sac (PELD) et conservés à -20°C jusqu'à leur analyse à terre au laboratoire LEMAR (Plouzané, France). Les échantillons issus de la campagne GEOTRACES US-GP15 ont été collectés à l'aide de la rosette CTD de l'*Oceanographic Data Facility* (ODF, *Scripps Institution of Oceanography*) équipée de douze bouteilles Niskin de 30 litres. Les échantillons ont été filtrés à l'aide de cartouches filtrantes 0,8/0,45 μm (Acropak 500) préalablement nettoyés à l'acide (HCl, 0,1 M, Suprapur®, >99%) puis stockés à bord dans un congélateur à la température de -15°C. Ceux-ci ont ensuite été acheminés à l'université de Stanford et stockés à -20°C. Enfin, des aliquots ont été transvasés dans des flacons HDPE de 30 mL, préalablement nettoyés à l'acide (HCl, 0,1 M, Suprapur®, >99%) et rincés à l'eau ultrapure à l'université de Stanford sous hotte à flux laminaire de classe 100 ; et envoyés au LEMAR dans une glacière munie de packs de glace (durée du voyage : 2 jours), avant leur stockage à -20°C jusqu'à leur analyse. La température potentielle (θ), la salinité (S) et l'oxygène dissous (O_2), ont été mesurés par capteurs CTD (SBE9+), étalonnés à bord par mesures de S et O_2 par le groupe ODF.

II.2. Réactifs

L'ensemble des solutions ainsi que le lavage du matériel a été effectué avec de l'eau ultrapure obtenue au moyen d'un système de purification, Milli-Q Element (résistivité > 18,2 M Ω) de la société Millipore®. La phase mobile utilisée pour la CES multi-détection est un tampon phosphates (pH 6,85) ; il est préparé par dissolution de phosphate de sodium dibasique (Na_2HPO_4 , 6 g ; EMSURE®, Merck, Allemagne, 99,5%), et de phosphate de potassium monobasique (KH_2PO_4 , 10 g ; EMSURE®, > 99,5%) dans l'eau ultrapure (4 L). Afin d'éliminer le carbone inorganique du circuit de mesure, une phase acidifiante est nécessaire. Elle a été préparée par ajout d'acide orthophosphorique (H_3PO_4 , 16 mL ; EMSURE®, 85%) à une

solution de peroxodisulfate de potassium ($K_2S_2O_8$, 2 g ; Alfa Aesar, Ward Hill, MA, États-Unis, 97%) dans l'eau ultrapure (4 L). L'étalonnage des détecteurs de carbone et d'UV est effectué avec de l'hydrogénophthalate de potassium ($C_8H_5KO_4$; Alfa Aesar, 99,95 – 100,05%). L'étalonnage du détecteur d'azote a été réalisée avec une solution d'urée (CH_4N_2O ; Merck, Allemagne, > 99,5%). Les acides fulviques de la rivière *Suwannee* (SRFA, 1S101F ; International Humic Substances Society (IHSS)) et les acides humiques (SRHA, 1S101H) ont été employés pour étalonner les masses molaires des SH. Conformément à Huber et al. (2011), les masses molaires moyennes pour ces acides fulviques (711 Da) et humiques (1066 Da) ont été supposés identiques à celles déterminés par Aiken et al. (1989). Des échantillons d'eau de mer profonde de référence (*Deep Seawater Reference*, DSR) utilisés pour valider les mesures de carbone organique dissous (COD) ont été fournis par le laboratoire de recherche *Hansell* (batch 19, lot #03-19). Dans le but de réaliser une gamme d'étalonnage dans l'eau de mer, une eau de mer artificielle a été préparée par dissolution de chlorure de sodium (NaCl, 6,563 g, ChemaLab NV, Belgique, 99,8%), chlorure de potassium (KCl, 0,185 g, Merck, Allemagne, 99,999%), chlorure de calcium ($CaCl_2$, 0,245 g, Prolabo, France, > 99,5%), chlorure de magnésium ($MgCl_2$, 1,520 g, Merck, Allemagne, 99 – 101%), sulfate de magnésium ($MgSO_4$, 1,006 g, SigmaAldrich, États-Unis, $\geq 99\%$), hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_3$, 0,057 g, ChemaLab NV, Belgique, > 99,7%) secs dans l'eau ultrapure (250 mL). La solution a ensuite été irradiée par exposition à la lumière UV (~ 2 h) pour une destruction de toute trace de MO.

Pour une standardisation des unités de fluorescence, une solution à 4 g L^{-1} de sulfate de quinine di-hydraté (Acros Organics, VWR Chemical, États-Unis, >99%) dans l'acide sulfurique (H_2SO_4 , 0,1 M, Fluka®, Sigma-Aldrich, Suisse, >95%) a été utilisée.

Deux méthodes électrochimiques ont été utilisées pour l'analyse des substances humiques électroactives (SHe). Dans le cas de la méthode par complexation du fer, une solution acide (HCl, 0,01 M, Suprapur®, >99%) de fer (III) à la concentration de $1,24\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ a été préparée à partir d'une solution commerciale (1 g L^{-1} , VWR, Prolabo, France). Le tampon borate (H_3BO_3 , 1M, Suprapur®, Merck, Allemagne, 99,8%) a été préparé dans une solution à 0,4 M d'ammonium (NH_4OH , Ultrapure normatom, VWR Chemical, États-Unis, 20-22%). La solution de bromate de potassium ($KBrO_3$, 0,3 M, VWR Chemical, États-Unis, $\geq 99,8\%$) a été préparée par dissolution dans l'eau ultrapure. La solution de standard SRFA (2S101F, 25,91 mg L^{-1}), préparée dans l'eau ultrapure, a été saturée en fer puis laissée équilibrer 24 heures avant utilisation. Sa concentration exacte a été déterminée par CES après saturation. Lors de

l'application de la méthode par complexation au molybdène, une solution de standard SRFA (2S101F, 29,72 mg L⁻¹), a été préparée dans l'eau ultrapure. Sa concentration exacte a également été déterminée par CES. Pour le dosage des composés de type thioamides, des solutions de thioacétamide (TA, Sigma-Aldrich, Suisse, $\geq 99\%$) ont été préparées par dissolution dans l'eau ultrapure (136 – 140 μM) chaque semaines sur la période couvrant l'ensemble des analyses. Ceci a été effectué suite à l'observation d'un affaiblissement du gain en intensité de courant et d'une augmentation marquée du temps d'équilibration au cours d'ajouts dosés, à partir d'une semaine après la préparation de ces solutions.

II.3. Méthode d'analyse du carbone organique dissous (COD)

II.3.1. Chromatographie d'exclusion stérique multi-détection

La chromatographie permet la séparation et/ou l'analyse de solutés. Les techniques de chromatographie se basent sur les différences d'affinité entre les différents solutés, la phase stationnaire et les conditions de solvation (Picton & Le Cerf, 2017). Le principe de la chromatographie liquide par exclusion stérique (CES) est le passage d'un mélange de composés dissous sur tamis moléculaire, séparés selon la taille des molécules en solution (Trathnigg, 1995). Ce principe permet notamment de déterminer la distribution de composés de tailles distinctes au sein de mélanges moléculaires complexes (Lesec, 1994). La phase stationnaire est composée d'un gel macroporeux (Figure II.2), c'est-à-dire d'une matrice de polymères réticulés. Les composés dissous traversent plus ou moins rapidement les pores de la phase stationnaire en fonction de leur taille (Kuga, 1981). Les plus petites molécules comportent un volume d'élution plus important que leurs homologues de plus grande taille, pour lesquelles certains volumes de pores ralentissent l'écoulement. Ainsi, la séparation s'opère dans l'ordre des tailles décroissantes (Mori & Barth, 2013), la rétention des composés de plus petites tailles peut être schématisée par leur trajet plus sinueux à travers la phase stationnaire (Figure II.2). La détection des composés séparés peut être assurée par diverses techniques en sortie de colonne d'exclusion, dépendamment de l'efficacité de séparation (Picton & Le Cerf, 2017).

La matière organique dissoute (MOD) fait partie des mélanges les plus complexes de composés organiques ou de fractions de composés organiques (Gu et al., 1995). Ainsi, la CES peut être appliquée à la séparation de la MOD en fractions majeures de composés organiques de différentes tailles et aux fonction chimiques distinctes (Huber & Frimmel, 1996 ; Huber et

al., 2011). En effet, la MOD peut être fractionnée en biopolymères (BP), substances humiques (SH), *building-blocks* (BB, ou humiques dégradées), acides organiques de faibles poids moléculaires (FPM), molécules organiques neutres de FPM et en carbone organique hydrophobe (Huber et al., 2011). Le couplage de la CES avec un détecteur de carbone organique (DCO) permet la quantification du COD total contenu dans la MOD, ainsi que la contribution en carbone de chaque famille de composés organiques (Gloor et al., 1981 ; Huber & Frimmel, 1991). Pour ce faire, l'appareillage comporte un réacteur de *Gräntzel* à couche mince (RGCM) à oxydation UV sous vide, pour la conversion du carbone organique en dioxyde de carbone en amont du DCO (Gül et al., 1999 ; Huber & Frimmel, 1996). Des améliorations récentes ont permis d'étendre ce type d'analyse à la détection d'azote organique (DNO) pour les BP et les SH, ainsi qu'à une caractérisation de l'aromaticité par détecteur à ultraviolet (DUV) des BP, SH, BB et acides de FPM (Huber et al., 2011).

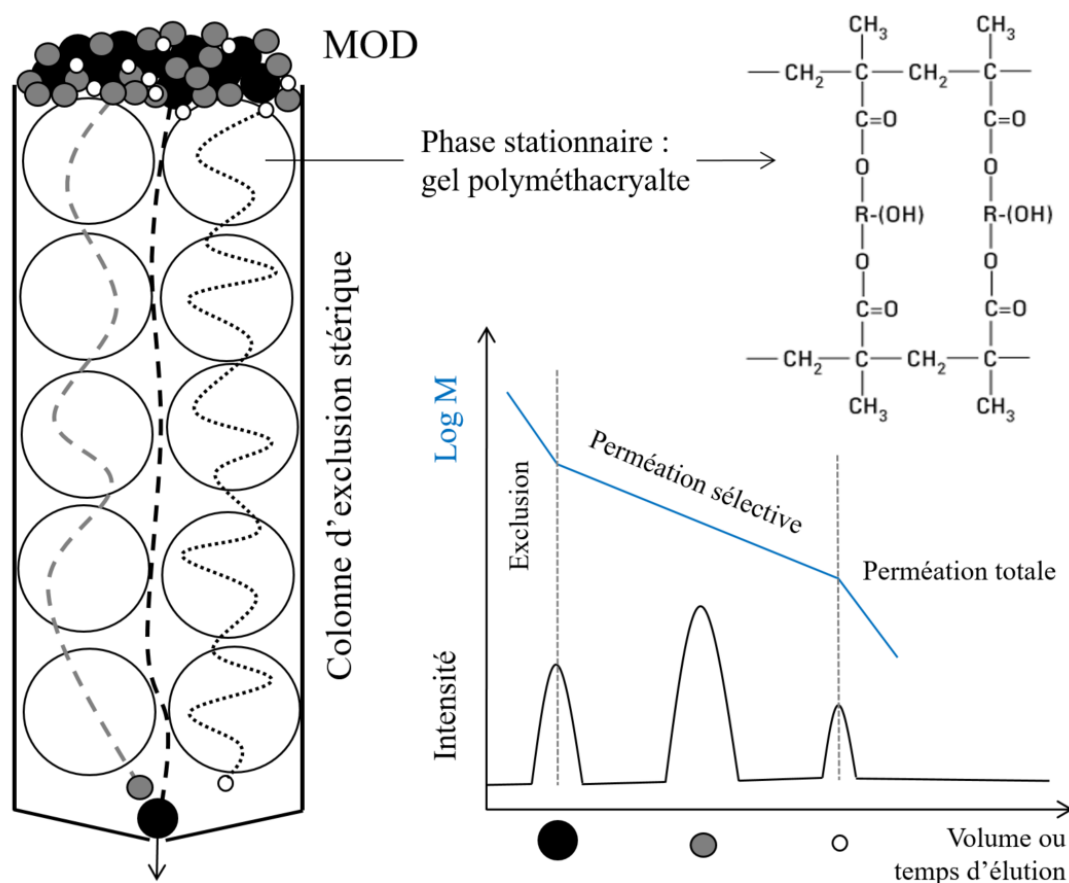


Figure II.2. Principe de l'exclusion de taille appliquée à la séparation de trois fractions de composés organiques de la matière organique dissoute (MOD). La courbe d'étalonnage théorique de la masse molaire en fonction du temps d'élution (bleue) peut être obtenue au moyen de standards d'humiques (ex : standards d'acides fulviques et d'acides humiques).

La CES multi-détection munie d'un RGCM a été auparavant employée dans l'analyse de la MOD d'eaux potables (Baghoth et al., 2008 ; Cornelissen et al., 2008 ; Gruenheid et al., 2005), des eaux usées (Amy & Her, 2004 ; Guillosoy et al., 2020), des eaux interstitielles (Baghoth et al., 2008), des eaux de rivière (Huber et al. 2011 ; Marie, 2016) et des eaux estuariennes et marines (Baghoth et al. 2008 ; Breitenstein, 2019 ; Dittmar & Kattner, 2003 ; Dulaquais et al., 2018b ; Huber & Frimmel, 1994). Son application à l'échelle d'un bassin océanique n'a encore jamais été réalisée. Dans ce chapitre, la CES couplée aux trois détecteurs cités précédemment et équipée d'un RGCM est nommée CES-mD.

II.3.1.1. Description des composants du système de CES-mD

L'appareillage utilisé est développé par la société DOC-Labor® (Figure II.3, Karlsruhe, Allemagne). La séparation chromatographique est effectuée par deux colonnes à résine cationique faible constituées d'un gel polymère méthacrylique hydroxylé (250 mm × 20 mm, TSK HW-50S, 3000 plateaux théoriques, Toso, Japon). Ce gel comporte des tailles de pores de 12,5 nm, idéales pour l'application aux biomolécules (500 → 80 000 Da). Les cinq fractions de la MOD sont classées par ordre de tailles décroissantes à partir de la limite du domaine de perméation des colonnes chromatographiques. Dans le cas de nos colonnes, il a été déterminé expérimentalement que l'intervalle de tailles des composés séparés est compris entre 100 kDa et 75 Da (Breitenstein, 2019).

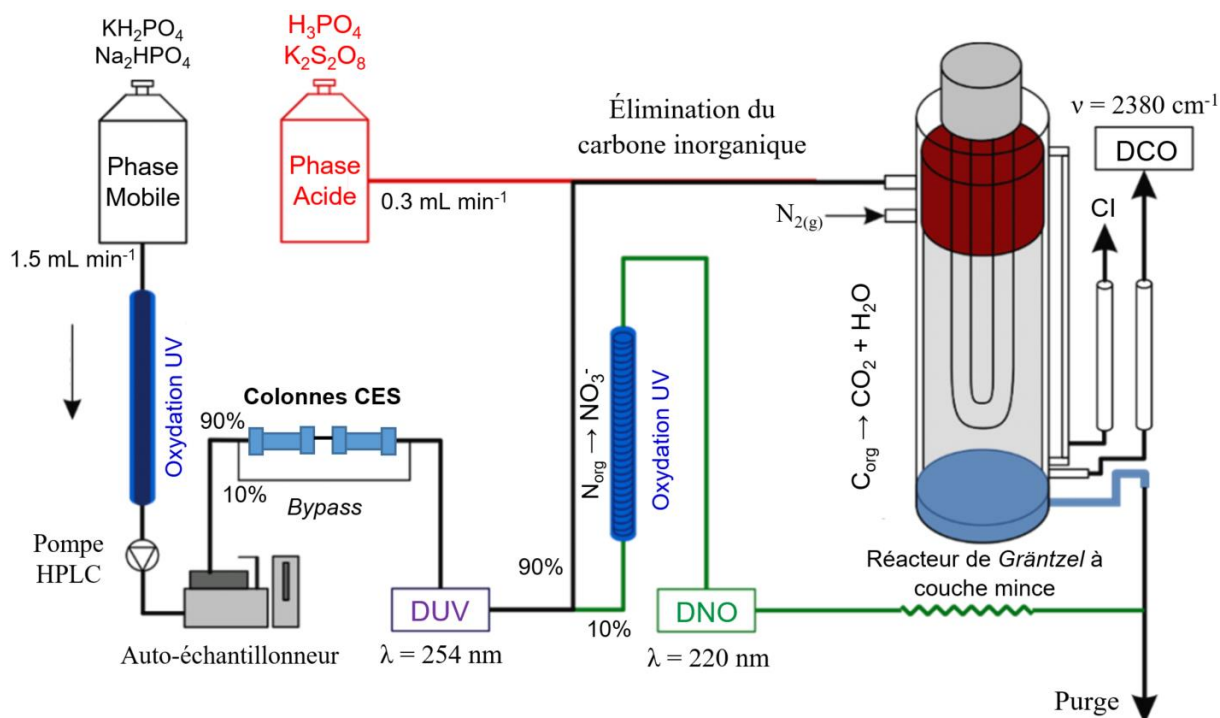


Figure II.3. Schéma de principe de la chromatographie d'exclusion stérique à multi-détection (d'après Huber et al., 2011).

L'eau de mer injectée (2,5 mL) est filtrée en ligne (filtre polyéthersulfone de 0,45 µm, Sartorius®, Göttingen, Allemagne), avant sa séparation en cinq fractions distinctes. Ce volume d'échantillon a été choisi pour éviter la condensation de la MOD, observée pour des volumes d'injection supérieurs à 3 mL (Dulaquais et al., 2018b). La contraction du chromatogramme par la présence de sels inorganiques réduit la résolution et la séparation des composés. Ainsi, l'utilisation de deux colonnes au lieu d'une seule permet une meilleure séparation des fractions composant la MOD, en particulier pour des matrices d'eau salée (Baghoth et al., 2008).

Le tampon phosphate est une solution saline équilibrée, employée en tant que phase mobile pour le transport de la MOD dans le dispositif. Ce type de solution tampon est utilisé en biochimie pour le maintien du pH, afin de préserver la structure des biomolécules qui pourraient se rompre par variations de pH. Celui-ci est proche du pH des milieux extracellulaires, c'est-à-dire autour de la neutralité. Le pouvoir tampon repose sur le couple acide/base $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ($\text{pK}_a = 7,2$). Son intérêt est la structuration de l'eau autour des biomolécules. De plus, cette solution est compatible avec une détection par absorbance UV (Dawson et al., 1985). Cette solution tampon est purifiée en ligne par irradiation UV, avant son export ($1,5 \text{ mL min}^{-1}$) par pompe HPLC (S-100, Knauer, Berlin, Allemagne) vers un auto-échantillonneur (MLE, Dresde, Allemagne) injectant l'analyte par boucle d'injection.

Le « *bypass* » correspond à un pontage effectué avant le passage de l'échantillon dans les colonnes d'exclusion stérique. Il permet la quantification du COD et la détermination de l'aromaticité globale de l'échantillon (Huber et al., 2011). Après la séparation, l'éluât est transporté vers un DUV non-destructif (type S-200, Knauer, Berlin, Allemagne) ayant une longueur d'onde de détection fixe de 254 nm. Ce premier détecteur est équipé d'une lampe à décharge basse pression à vapeur de mercure (Hg). L'intensité de la lumière émise est mesurée pour chaque fraction préalablement séparée lors de leur exposition à l'UV. L'éluât est ensuite séparé en deux fractions. L'une (90 %) est acidifiée en ligne par une phase acide ($0,3 \text{ mL min}^{-1}$) et entre en tête d'un RGCM au débit de $1,65 \text{ mL min}^{-1}$. Trois traitements simultanés ont lieu au sein de ce réacteur :

- l'homogénéisation du mélange analyte/phase acide,
- la conversion du carbone inorganique en CO_2 ,
- l'oxydation du carbone organique pour sa conversion en CO_2 .

La rotation sur lui-même autour de l'axe d'une lampe UV, d'un cylindre central en verre comportant des épingles en Teflon, permet la dispersion et l'optimisation de la surface

d'échange entre les phases entrantes par la formation d'un film aqueux très fin. Le premier tiers du cylindre est protégé du rayonnement UV (verre brun anti-UV). Le gaz porteur (N_2) chasse le dioxyde de carbone déjà présent ou formé lors de l'acidification de l'échantillon à partir des carbonates, soit tout le carbone inorganique. Le temps de résidence de la solution dans ce secteur est d'environ 20 secondes. Cette solution décarbonatée coule ensuite le long du cylindre sur la zone exposée aux UV pour l'étape d'oxydation du COD, pendant ~60 secondes. Le principe de cette étape est l'oxydation par voie humide (OVH) (Menzel & Vaccaro, 1964). La solution contient l'oxygène nécessaire à l'oxydation du COD en CO_2 . Les radicaux oxygénés ($\bullet OH$) sont formés lors de la radiolyse de l'eau (Burton, 1950) à une longueur d'onde de 185 nm. L'avantage de cette méthode est que la force oxydante de ces radicaux est plus importante que dans le cas d'autres systèmes d'oxydation, où une espèce oxydante est ajoutée puis activée. Néanmoins, la quantité de radicaux est limitée dans ce système. Un oxydant est donc ajouté dans la phase acide ($S_2O_8^{2-}$) pour assurer une oxydation totale du COD. Les composés organiques fluorescents sont également oxydés à 185 nm. Une fraction anecdotique dérivant de l'acide carbonique n'est pas oxydée, c'est-à-dire l'acide cyanurique ou la mélanine (*LC-OCD Operation Manual*, www.doc-labor.de). Le CO_2 ainsi formé est exporté par le $N_{2(g)}$ vers un DCO (Gloor et al., 1981 ; Huber & Frimmel, 1991). Ce dernier dispositif est un détecteur infrarouge (IR) non-dispersif. Le CO_2 est récolté dans une cavité optique et exposé à la lumière IR. Il absorbe une partie du rayonnement IR et son atténuation est alors détectée (Gibson & MacGregor, 2013).

La seconde fraction (10 %) subit un passage préalable dans un réacteur contenant un capillaire hélicoïdal en silice de 1 mm de diamètre intérieur pour une longueur de 4 m. Le tube est exposé à la lumière UV d'une lampe à décharge à vapeur de Hg (80 cm de longueur, 18 mm de diamètre) émettant à 185 nm et 254 nm (DOC-Labor®, Karlsruhe, Allemagne). Dans ce réacteur UV, le carbone organique est converti en acide carbonique, tandis que l'azote des composés organiques (présent dans les BP, les SH ou l'urée) et inorganique (présence éventuelle d'ammonium, nitrite) est converti en nitrates. Les nitrates potentiellement présents à l'origine restent intacts. L'ensemble est envoyé vers un DNO (K-2001, Knauer, Berlin, Allemagne) au débit de $0,15 \text{ mL min}^{-1}$ (Huber et al. 2011). Ce troisième détecteur est un DUV qui permet la quantification du nitrate à 220 nm, le maximum d'absorption du nitrate se situant dans l'UV lointain (Armstrong, 1963 ; Cawse, 1967 ; Mertens & Massart, 1971).

Suite à l'analyse de ces deux fractions, les liquides sont purgés simultanément dans un réservoir au moyen d'une pompe spécifique aux eaux usées. Dans le cas du RGCM, les liquides

sont collectés dans un puisard en bas de réacteur et le quittent par siphon. La hauteur du siphon définit la pression au sein du réacteur. Une hauteur d'environ 10 cm correspond à une pression de 8 mbar (1,008 bar absolu).

II.3.1.2. Efficacité de l'oxydation des composés azotés et carbonés

La mesure du carbone organique a lieu après l'oxydation des composés carbonés au sein du RGCM. De la même manière, la mesure de l'azote organique nécessite une oxydation des composés azotés en nitrates. Dans le but de déterminer l'efficacité de ces processus d'oxydation, un dosage de l'urée a été réalisé à partir d'une gamme étalon de quatre échantillons (aux concentrations 0,1 ; 5 ; 10 et 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$; Figure II.4) dans l'eau ultrapure.

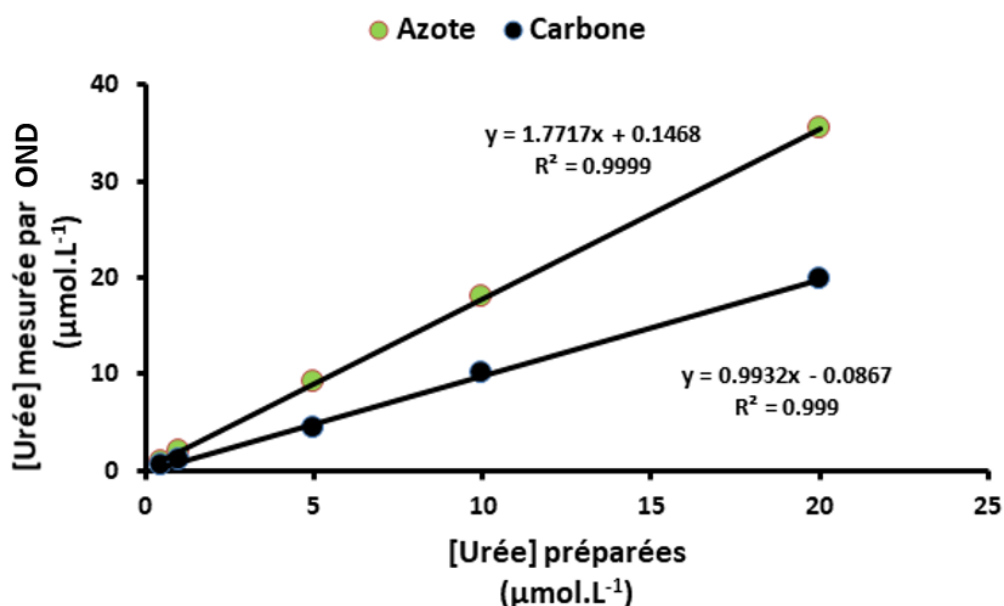


Figure II.4. Comparaisons des concentrations réelles et mesurées de l'azote et du carbone ($\mu\text{mol L}^{-1}$) de l'urée dans l'eau ultrapure. Les barres d'erreurs sont masquées par les points.

Une mole d'urée est constituée d'une mole de carbone et de deux moles d'azote. Le taux de recouvrement de cette molécule est de 99% pour la mesure de carbone organique et de 89% pour la mesure d'azote. Une oxydation incomplète des structures azotées est à l'origine d'une sous-estimation d'environ 10% de la quantification.

II.3.1.3. Intégration des signaux

Les BP correspondent à une fraction de très HPM (> 10 kDa). Cet intervalle de poids moléculaire indique la présence de substances polymériques extracellulaires, en particulier les polysaccharides, de matériel azoté comme les protéines et les sucres aminés (Huber et al., 2011). Les SH ont un poids moléculaire plus faible (0,5 – 10 kDa) et représentent la fraction

majoritaire de la MOD. D'après la littérature, les BB correspondent à des SH de plus FPM (0,3 – 0,5 kDa, Huber et al., 2011), et sont supposément issus de leur fragmentation ou leur dégradation (Jansen et al. 1996). Dans la suite de ce manuscrit, ces composés sont considérés comme des produits issus de la dégradation des BP (BP *by-products*, BB, même abréviation) conformément aux résultats présentés dans Fourier et al. (2022a) (chapitre IV). Les acides de FPM (< 0,3 kDa, Huber et al., 2011) contiennent notamment les acides organiques monoprotiques et les petites SH, alors que les composés neutres de FPM incluent les mono-oligosaccharides, les alcools, les aldéhydes, les cétones et les osamines (sucres aminés) (Amon & Benner 1994). La Figure II.5 ci-après montre à titre d'exemple les trois chromatogrammes (carbone, absorbance UV, et azote) d'un échantillon de la campagne TONGA.

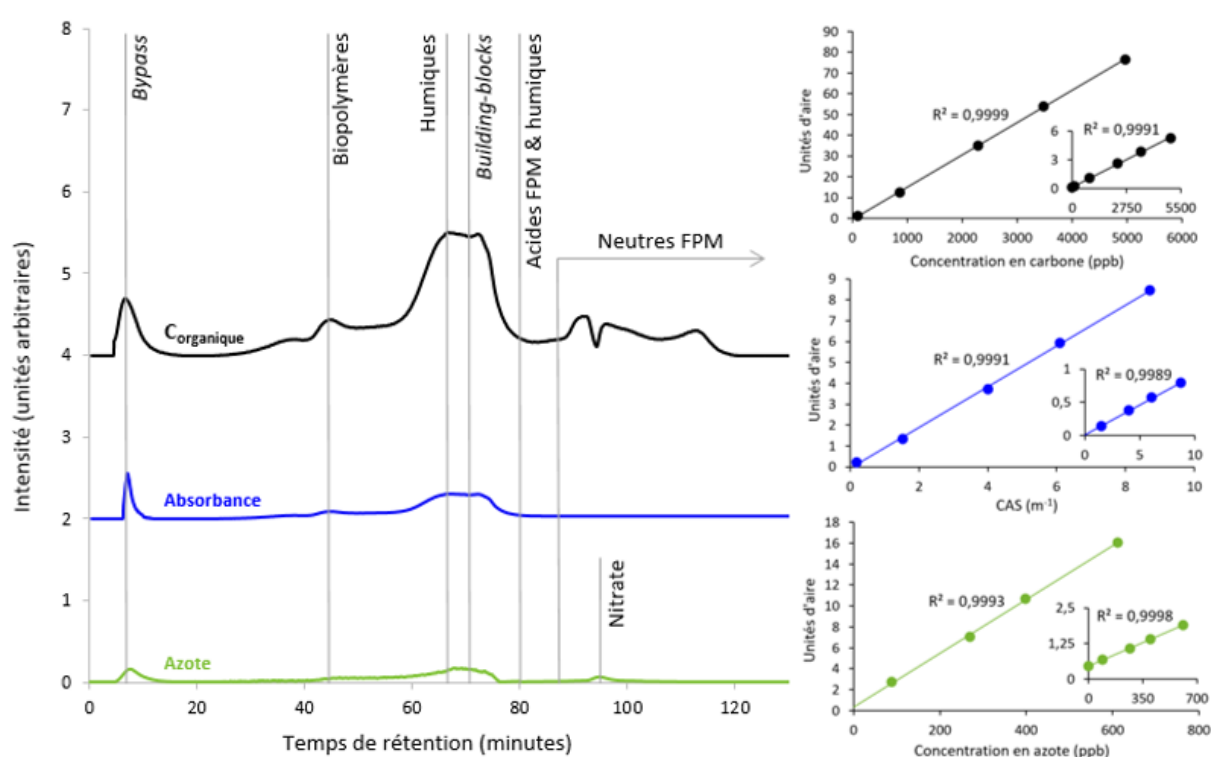


Figure II.5. Chromatogrammes CES-mD du carbone organique (noir), UV (bleu) et azote (vert) pour une eau de mer (profondeur 25 m) de l'océan Pacifique Sud-Ouest Tropical (campagne TONGA - 2019). Les droites associées correspondent à un étalonnage des trois détecteurs dans une eau de mer artificielle irradiée ($S = 35$; pH 8,02).

Il convient de préciser que chacune de ces fractions est définie de manière opérationnelle. Les contraintes physiques de cisaillement exercées lors de l'élution à travers les pores du gel de polyméthacrylate des colonnes pourraient éventuellement engendrer une rupture des macromolécules, entraînant des interférences sur le spectre de taille réel de la MOD (Dulaquais et al., 2018b). Une fois les chromatogrammes obtenus, l'aire de chaque fraction est intégrée au moyen du logiciel *ChromCALC* (DOC-Labor®, Karlsruhe, Allemagne), fourni par le fabricant

(Figure II.6 pour le cas du DCO). Ce logiciel renseigne la concentration en carbone organique et le coefficient d'absorption spectral (CAS) des cinq fractions d'intérêt, le contenu en azote organique des BP et des SH, et la masse molaire moyenne de la fraction des humiques. Les interférences dues à la présence de sels inorganiques à ~90 minutes sur le chromatogramme du DNO restreignent la quantification des concentrations en azote aux familles des BP et des SH uniquement.

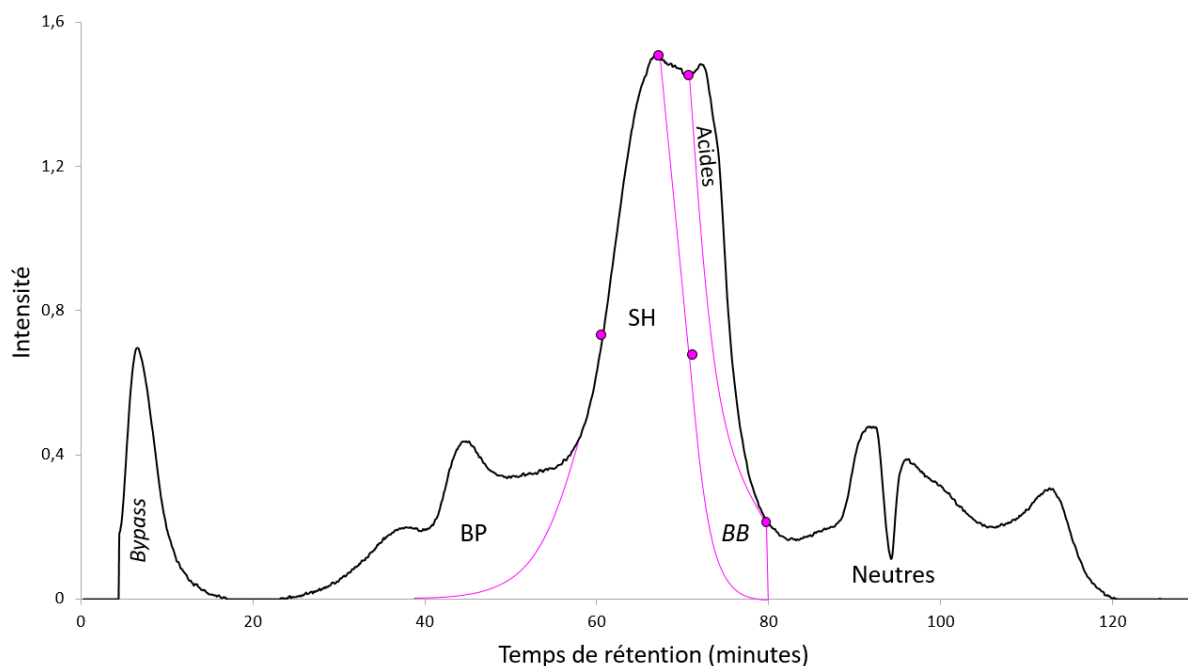


Figure II.6. Délimitation opérationnelle des bornes des fractions de composés organiques de la MOD marine pour l'exemple du chromatogramme du DCO de la Figure II.5.

II.3.1.4. Limites de détection, répétabilité et reproductibilités

Les limites de détection (LOD), les répétabilités de mesures et les reproductibilités ont récemment fait l'objet d'une étude des performances analytiques pour les trois détecteurs couplés à la CES-mD (Tableau II.1). Pour chaque détecteur et pour chaque famille de composés organiques, la LOD a été calculée selon la recommandation de l'IUPAC (1978) : $LOD = 3 \times SE$ où « SE » désigne l'erreur standard (ou erreur type) moyenne des blancs sur 10 mesures consécutives d'une eau côtière de la Rade de Brest ($S = 35$ psu), préalablement irradiée aux UV (3 h). La répétabilité et la reproductibilité de la mesure ont été respectivement estimées comme l'écart type relatif sur 10 mesures d'échantillons de cette eau côtière (Dulaquais et al., 2018b).

Tableau II.1. Limites de détection (LOD), répétabilités de mesures et reproductibilités pour les différents détecteurs associés à la CES dans une matrice d’eau de mer (Rade de Brest, S = 35 psu). Les volumes d’injections sont de 2 mL. Les valeurs manquantes se trouvent en dessous des LOD (Dulaquais et al., 2018b).

Carbone organique		(μMC)					
Fraction		COD	BP	SH	BB	Acides FPM	Neutres FPM
blanc		8,7	0,1	0,1	0	0,5	8,0
LOD		2,3	0,3	0,2	0,1	1,0	2,9
reproductibilité (n = 10)	moyenne	87,2	5,4	45,9	14,2	-	19,3
	écart type	0,8	0,2	1,0	0,7	-	0,3
	écart type relatif (%)	1,0	3,7	2,2	5,0	-	1,6
	moyenne	89,3	6,0	47,1	14,4	-	19,4
répétabilité (n = 10)	écart type	2,6	0,5	1,2	1,1	-	1,0
	écart type relatif (%)	3,0	8,3	2,6	7,6	-	5,2
		Poids moléculaire (g mol ⁻¹)		Azote organique (μMN)		CAS (m ⁻¹)	
Fraction		SH		BP	SH	BP	SH
blanc		non déterminée		0,1	0,2	0,02	0,01
LOD		non déterminée		0,2	0,2	0,04	0,04
reproductibilité (n = 10)	moyenne	718		0,6	2,2	-	4,22
	écart type	11		0,2	0,2	-	0,08
	écart type relatif (%)	1,5		33,3	9,1	-	1,9
	moyenne	718		0,8	2,2	-	4,09
répétabilité (n = 10)	écart type	15		0,2	0,4	-	0,16
	écart type relatif (%)	2,1		25,0	18,2	-	3,9

II.3.1.5. Étalonnages des détecteurs

Deux solutions aqueuses de C₈H₅KO₄ (213 mg L⁻¹) et de CH₄N₂O (29,8 mg L⁻¹) ont été préparées par pesées dans l’eau ultrapure. Elles ont ensuite été diluées par un facteur 100 dans l’eau de mer artificielle irradiée (S = 35 ; pH = 8,02). À partir de ces deux solutions, cinq étalons de concentrations 100, 1000, 2500, 3750, 5000 ppbC et 13,9, 139, 346, 521, 695 ppbN, ont été préparées toujours dans l’eau de mer artificielle. Dans le cas de l’étalonnage du DNO, l’urée est préférée aux nitrates pour déterminer le rendement oxydatif du réacteur (Figure II.4). Le coefficient d’extinction molaire du C₈H₅KO₄ à 254 nm ($\epsilon = 1,683 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; Huber et al., 2011) a été utilisé pour étalonner le coefficient d’absorption spectral du DUV. Les cinq

solutions étalon utilisées pour cet étalonnage ont des CAS respectifs de 0,18, 1,52, 4,02, 6,10 et 8,72 m⁻¹. L'étalonnage massique pour la détermination des masses molaires des SH a été effectué à partir de deux solutions de SRFA et SRHA, chacune à la concentration de 0,4 mg L⁻¹ dans l'eau ultrapure. L'aromaticité des SH est un paramètre calculé, défini comme la contribution du carbone au CAS dans les SH (CAS/C_{org}, Huber et al., 2011), et ne peut donc pas être étalonné (Dulaquais et al., 2018b).

Dans une fraction définie opérationnellement, le pourcentage de carbone aromatique (%C_{arom}) a été déterminée. Ce pourcentage est défini comme le CAS (m⁻¹) à 254 nm divisé par la concentration en carbone organique (C_{org}, en gC m⁻³) de la fraction, puis multiplié par un coefficient de 4,4261 (en %C_{arom}), déterminé par la corrélation entre CAS/[C_{org}] obtenu par CES et le %C_{arom} obtenu par résonance magnétique nucléaire (RMN), pour différents matériaux de références de types humiques (IHSS, Figure II.7, Riso et al., 2021).

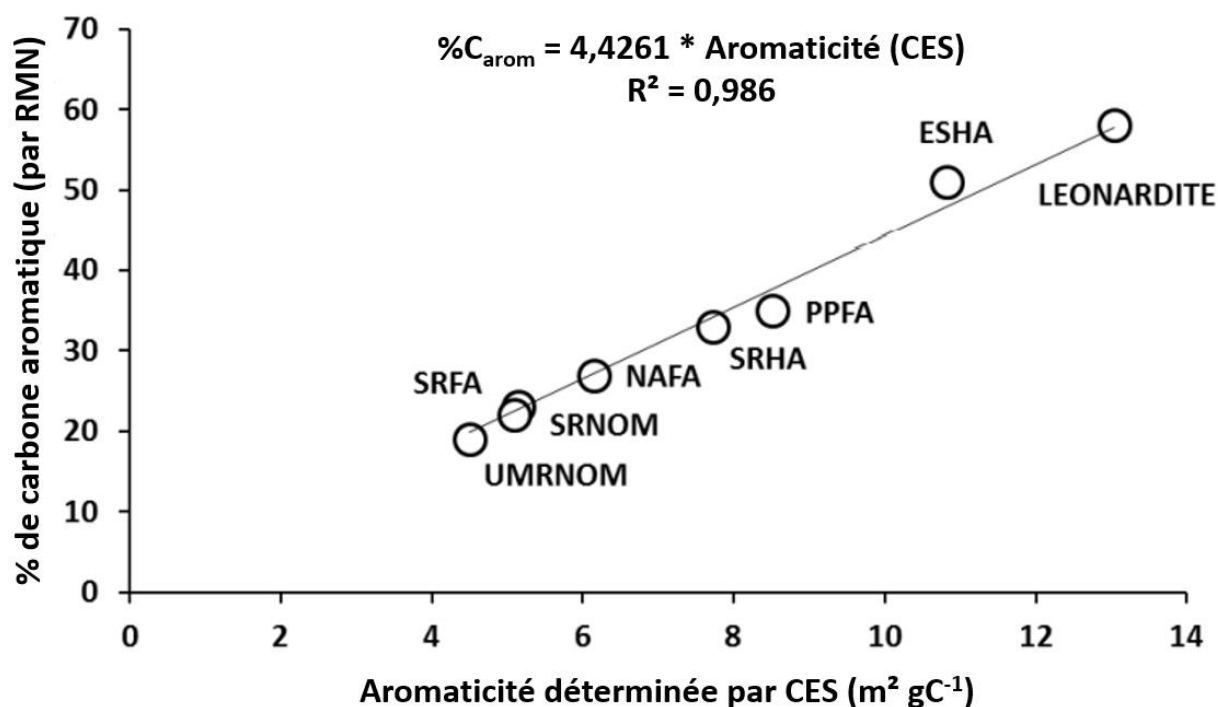


Figure II.7. Corrélation entre les pourcentages de carbone aromatique (données obtenues par RMN, IHSS) et l'aromaticité déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (m² gC⁻¹) pour huit standards de l'IHSS (Riso et al., 2021).

II.3.1.6. Validité de mesures par CES-mD en milieu marin hauturier

Avant de discuter les distributions des fractions de tailles de la MOD en milieu océanique, le recouvrement du COD par mesures par CES-mD a été comparé avec des données obtenues par la méthode classique à l'analyseur de carbone organique total (TOC-V ; Sharp,

1973), usuellement employée pour la détermination du COD en milieu marin. Nos mesures de concentrations en COD par CES-mD ont été réalisées sur des échantillons de deux stations du Pacifique oligotrophe (Figure II.8a), issus des campagnes TONGA (station 8) et GEOTRACES

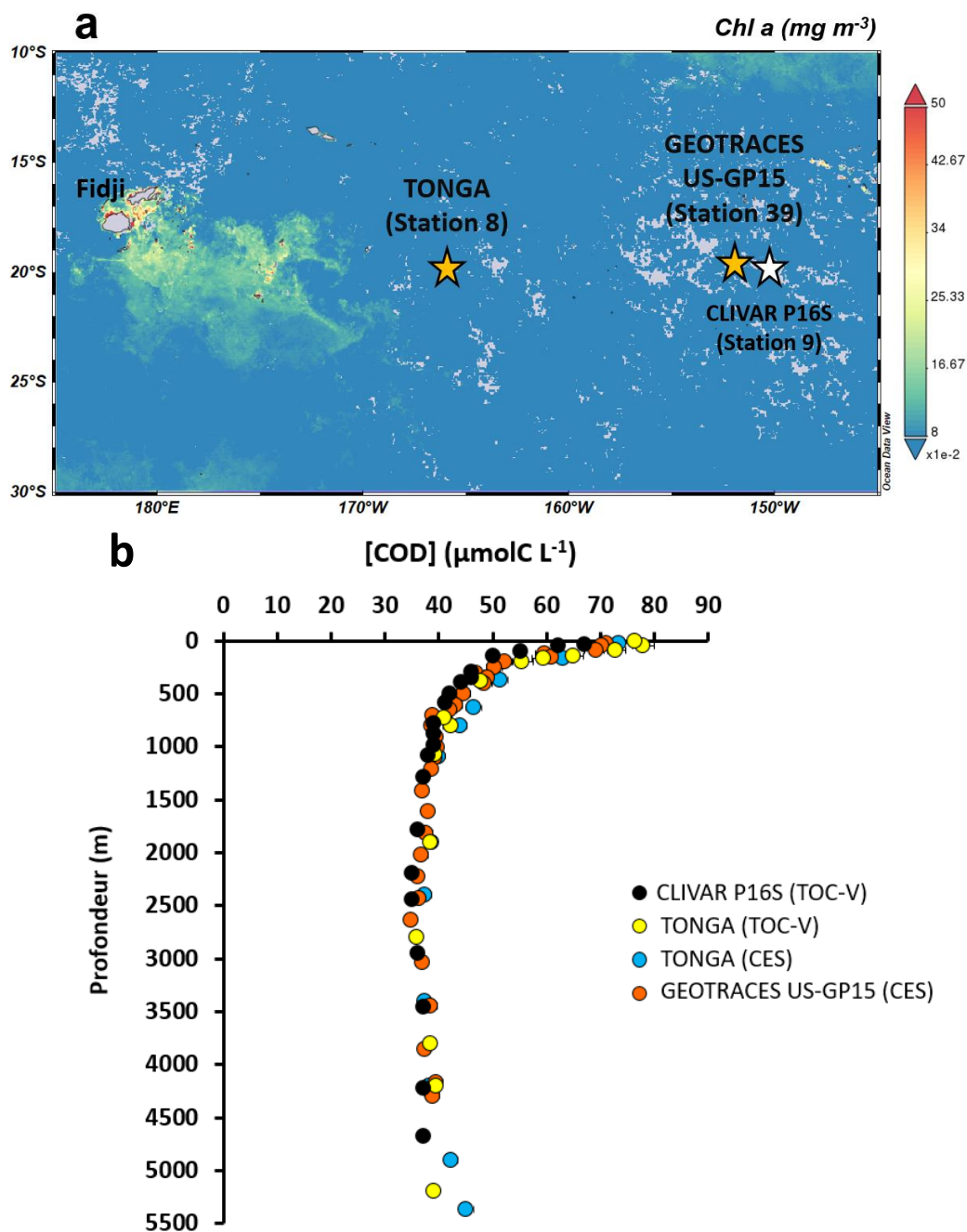


Figure II.8. (a) Carte de la concentration moyennée dans le temps en chlorophylle a (mg m^{-3} ; moyenne sur 8 jours, résolution de 4 km entre le 09/11/2019 et le 09/12/2019) dans l'Océan Pacifique Sud-Ouest Tropical. Figure obtenue par Giovanni (giovanni.gsfc.nasa.gov). Deux stations mesurées par SEC y sont localisées (TONGA St.8, 20° 24.431'S, 166° 35.675'O ; et GEOTRACES US-GP15 St.39, 19° 59.99'S, 152° 00.01'O) ainsi qu'une station de l'expédition CLIVAR P16 (St. 9, 20°S 150°O), proche de celles mesurées. **(b)** Intercomparaison des concentrations en COD (μMC) dans l'Océan Pacifique (ultra)oligotrophe pour une station de la campagne TONGA mesurées par CES (points bleus) et analyseur de carbone organique total (TOC-V, points jaunes). Les données de l'expédition GEOTRACES US-GP15 (points oranges) et de la campagne CLIVAR P16 (Swan et al., 2009 ; points noirs) sont également représentées (Fourrier et al., 2022).

US-GP15 (station 39). Les mesures par TOC-V ont été réalisées à l'Institut Méditerranéen d'Océanologie (M.I.O) de Marseille (dispositif Shimadzu TOC-5000 Total Carbon Analyser, Kyoto, Japon ; Sohrin & Sempéré, 2005) pour la station 8 de TONGA. Les distributions verticales des concentrations en COD sont représentées en Figure II.8b et montrent une superposition des deux jeux de données. Ces résultats démontrent que le système CES-mD permet un excellent recouvrement du COD marin et peut être employé pour la détermination du COD (et de la MOD) en milieu océanique ouvert. Un volume plus faible d'eau de mer que dans le cas du TOC-V (5 ml ; Sharp, 1973) est nécessaire pour l'analyse par CES. Ces mesures ont également été comparées aux données historiques issues de l'expédition CLIVAR P16 à une station localisée à la même latitude mais à une longitude différente (20°S 150°O, Figure II.8a). Les mêmes valeurs en concentrations de COD sont rapportées de la surface aux eaux profondes. En effet, le diagramme de dispersion de l'ensemble des données appariées montre une distribution des points proche de la droite 1:1 en tenant compte des incertitudes de mesures (Figure II.9). Les coefficients des régressions linéaires ($R^2 \geq 0,96$) et les coefficients de Spearman proches de 1 indiquent dans les deux cas la forte corrélation entre les concentrations de COD déterminées par CES et TOC-V (Figure II.9).

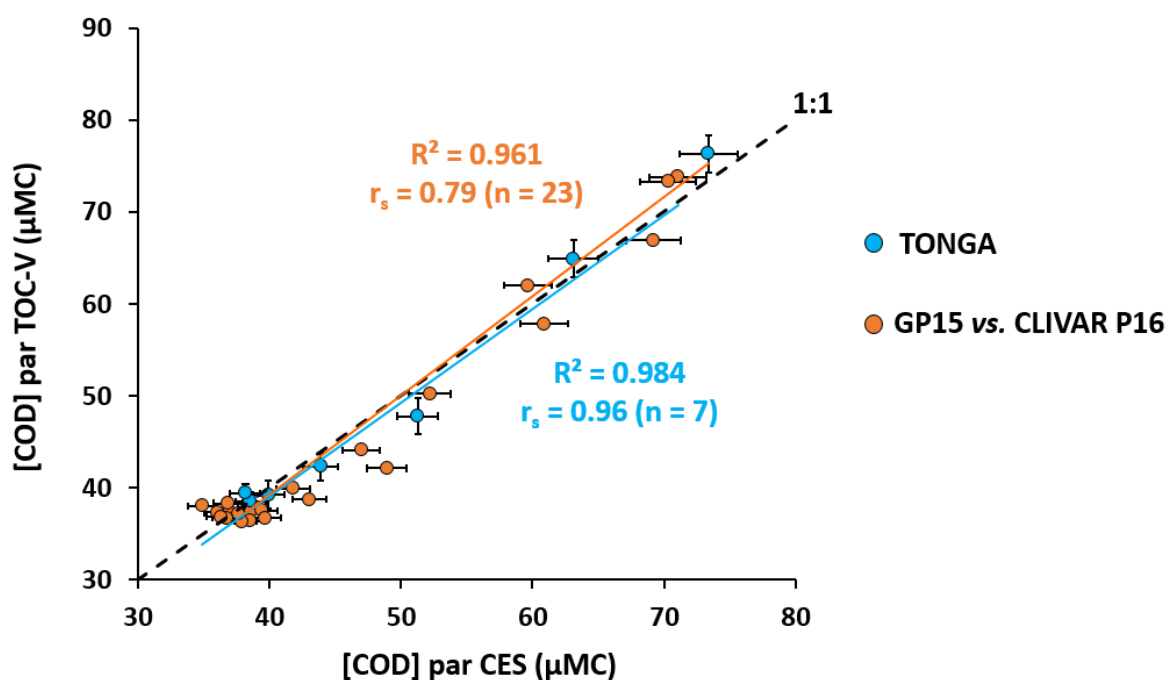


Figure II.9. Comparaison entre les jeux de données de GEOTRACES US-GP15 St.39 (19° 59.99'S, 152° 00.01'W) par CES et celui de CLIVAR P16 St.9 (20°S ; 150°W) par TOC-V, ainsi que les deux jeux de données de TONGA (CES et TOC-V) St.8 (20° 24.431'S, 166° 35.675'W). Les coefficients r_s de Spearman et de régressions linéaires sont indiqués dans les deux cas.

L'écart de concentration observé dans les eaux modales entre les deux stations peut s'expliquer par l'hydrographie. Le diagramme T-S montre une différence dans la composition des eaux entre l'expédition CLIVAR P16 et les deux stations échantillonnées (Figure II.10a). En effet, les eaux modales étaient moins halines et plus oxygénées à nos stations qu'au cours de l'expédition CLIVAR. Cette différence de composition des eaux intermédiaires entre ~400 et ~700 mètres de profondeur, possiblement due à une plus grande contribution des Eaux Équatoriales de Subsurface (ESSW) dans la thermocline au cours des expéditions CLIVAR et GEOTRACES, a été mise en évidence par une utilisation apparente de l'oxygène (UAO) plus élevée lors de ces deux campagnes (Figure II.10b). L'UAO représente la consommation d'oxygène intégrée par les bactéries hétérotrophes dans la décomposition de la matière organique. Celle-ci est calculée comme la différence entre la concentration de saturation en oxygène, dépendante des propriétés thermohalines (Weiss, 1970), et la concentration en oxygène observée. Ainsi, la concentration en COD plus élevée observée au cours de la campagne TONGA peut être liée à un état de minéralisation plus faible du COD à ces profondeurs, comparé à CLIVAR P16 et GEOTRACES. Ces observations mettent en évidence l'importance de l'empreinte de l'hydrographie sur la distribution du COD.

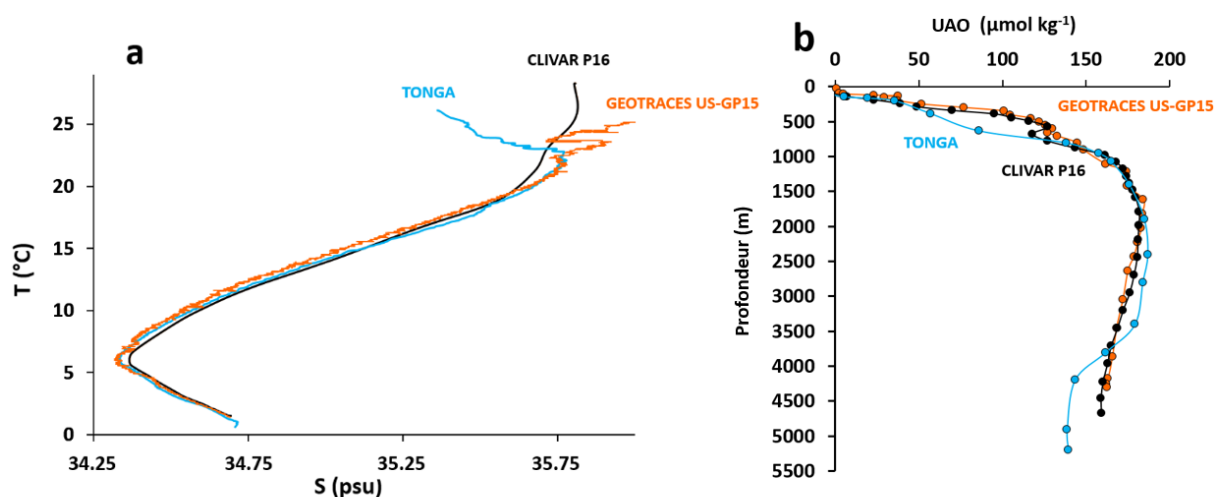


Figure II.10. (a) Intercomparaison entre les diagrammes température/salinité de la station 8 de la campagne TONGA, la station 39 de la campagne US-GP15 et la station 9 de la campagne CLIVAR P16. **(b)** Intercomparaison entre les profils verticaux de l'utilisation apparente de l'oxygène (UAO) pour les mêmes stations (Fourrier et al., 2022).

IV. Technique électrochimique à redissolution cathodique suivie par voltampérométrie après adsorption (Ad-CSV)

La redissolution cathodique suivie par voltampérométrie (*Cathodic Stripping voltammetry*) après adsorption (Ad-CSV) est une technique électrochimique utilisée pour la détermination des substances humiques électroactives (SHe), connues par leur propriétés complexantes vis à vis de métaux traces bioessentiels. Initialement mise au point par Quentel et al. (1986), cette technique exploite l'adsorption d'un complexe « SHe – métal » à la surface d'une électrode à goutte de mercure lors d'une étape de dépôt, qui sera suivie d'une redissolution lors d'un balayage cathodique de potentiel. La méthode a été adaptée à partir de divers métaux comme le molybdène (Pernet-Coudrier et al., 2013 ; Quentel et al., 1986 ; Waeles et al., 2013), le fer (Laglera et al., 2007 ; Sukekava et al., 2018), ou le cuivre (Whitby & van den Berg 2015). Ce type de technique a été appliqué aussi bien à l'échelle estuarienne et côtière (Laglera & van den Berg, 2009 ; Marie et al., 2017), qu'à la Mer Méditerranée et l'Océan Atlantique (Dulaquais et al., 2018a) et récemment aux océans Arctique et Atlantique (Laglera et al., 2020 ; Whitby et al., 2020). De façon plutôt restreinte, la Ad-CSV a également été exploitée dans l'océan Pacifique Nord (Laglera & van den Berg, 2009) et Sud (Cabanès et al., 2020). Dans le cadre de ce travail, deux techniques électrochimiques ont été utilisées, et les intérêts et différences de chacune sont présentés dans le Tableau II.2.

Tableau II.2. Caractéristiques des deux techniques voltampérométriques, appliquées aux dosages des SHe totales (méthode au molybdène, SHe-Mo) et du complexe fer-humique (méthode au fer, SHe-Fe).

Méthode	CSV SHe-Mo	CSV SHe-Fe
pH	2	8
E _{dépôt} (vs Ag/AgCl)	-0,25 V	-0,1 V
Temps de dépôt (s)	60	90
Mode de balayage	Impulsionnel différentiel	Linéaire
Intervalle de balayage (vs Ag/AgCl)	[-0,25 V ; -0,6 V]	[-0,1 V ; -1 V]
E _{pic}	-0,45 V	-0,5 V
Type de dosage	Ajouts dosés, direct SHe totales	Ajouts dosés, indirect (<i>batch</i>) Complexe fer-humique

IV.1. Analyse des SHe totales par la méthode SHe-Mo

Cette méthode, simple d'utilisation et peu sujette à contamination, présente l'avantage de mesurer l'ensemble des SHe avec un minimum de volume d'eau. Avant analyse, l'échantillon est introduit dans une cellule voltamétrique en verre, lavée au préalable à l'eau ultrapure acidifiée (pH 2, HCl), pour limiter tout risque de contamination. $7,00 \pm 0,01$ g d'eau sont directement pesés dans la cellule sous hotte à flux laminaire avant d'abaisser le pH à 2 par ajout de ~ 70 μL d'une solution diluée de HCl (~ 1 mol L^{-1}). Ensuite 50 μL d'une solution de Mo^{VI} à 0,104 mM sont ajoutés. Les mesures ont été effectuées au moyen d'un dispositif électrochimique à trois électrodes (Metrohm modèle 663 VA) connecté à un potentiostat/galvanostat ($\mu\text{Autolab}^{\text{®}}$ Type III, Utrecht, Hollande), piloté par le logiciel *GPES* 4.9. L'électrode de travail est une électrode à goutte statique de mercure (*Static Mercury Drop Electrode* – SMDE) avec une taille de goutte de $\sim 0,52$ mm^2 . Une électrode Ag/AgCl (pont salin en KCl 3 mol L^{-1} , Suprapur $^{\text{®}}$, Merck) et une électrode en carbone vitreux ont été respectivement utilisées comme électrodes de référence et contre-électrode (auxiliaire). Après une étape de dégazage sous agitation (60 s, N_2 99,99 %), le complexe « SHe molybdène » s'adsorbe sur l'électrode de travail sous l'application d'un potentiel de -0,25 V pendant une durée qui dépend de la concentration des SHe dans l'échantillon.

Dans le cas de ce travail, un temps variant entre 120 et 240 secondes a été nécessaire. Durant cette étape le Mo^{VI} se réduit en Mo^{V} et forme un complexe Mo^{V} -SHe-Hg à la surface de l'électrode de travail. Après un temps d'équilibration (10 s), un balayage cathodique du potentiel, de -0,25 à -0,65 V est effectué en mode impulsionnel différentiel. Lors de cette étape, le Mo^{V} du complexe Mo^{V} -SHe-Hg se réduit en Mo^{IV} et passe en solution, produisant un courant cathodique quantifiable (visualisé par un pic, Figure II.11). La quantification du courant est automatiquement réalisée par le logiciel *GPES* 4.9. La concentration en SHe est déterminée par la méthode des ajouts dosés en utilisant le standard international (SRFA, 1S101F, IHSS).

Pour chaque titration, l'addition de standard est réalisée en triplicat (Figure II.14). L'ordonnée à l'origine, correspondant à l'intensité du pic (rouge) avant les ajouts de standards (vert puis bleu), est l'intensité relative au signal des SHe totales (i_1). La pente de la droite désigne la sensibilité de la méthode en $\text{nA } \mu\text{g } \text{éqSRFA}^{-1} \text{ L}$. Le rapport entre l'intensité relative aux SHe totales et cette pente permet de déterminer la concentration en SHe totales ($\mu\text{g } \text{éqSRFA } \text{L}^{-1}$).

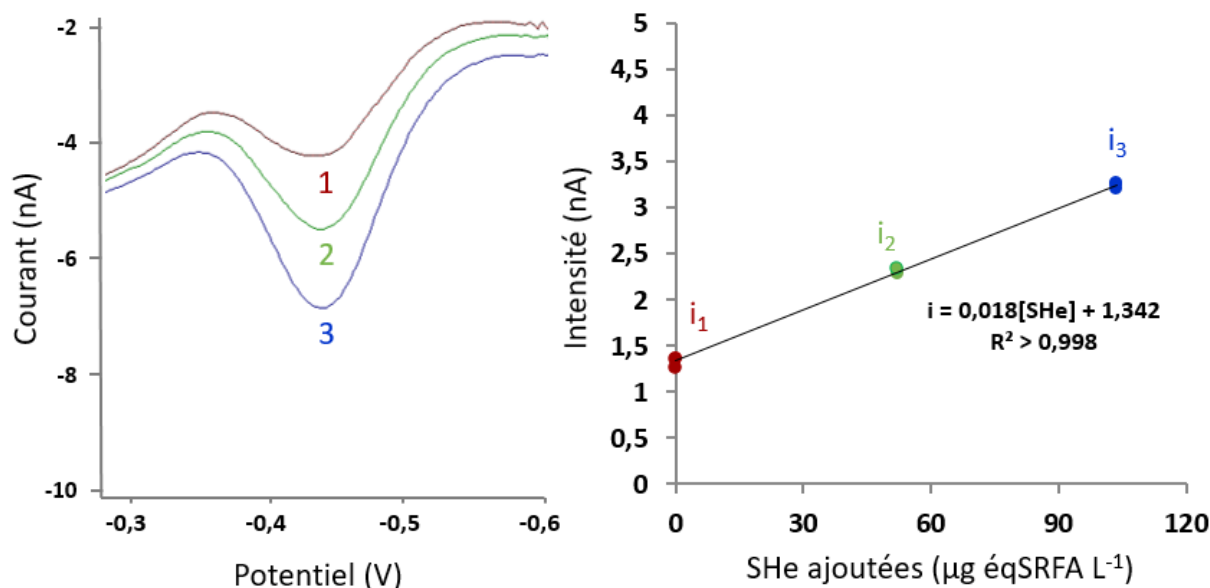


Figure II.11. Analyse des substances humiques électroactives (SHe) totales par CSV à pH 2, via la méthode au molybdène, de 7 mL d'une eau de mer (profondeur 25 m) de l'océan Pacifique Sud-Ouest Tropical (campagne TONGA - 2019).

Les paramètres de reproductibilité, de répétabilité et la LOD ont fait l'objet d'évaluation pour cette technique. Des analyses répétées ($n = 8$) d'un même échantillon d'eau de mer côtière de la Rade de Brest ont permis de calculer une reproductibilité de 6 %. La répétabilité a été estimée comme l'écart type relatif sur 11 cycles électrolyse-redissolution d'un échantillon d'eau côtière, et présente une valeur de ~ 3 %. L'erreur standard (SE) est estimée sur les 11 mesures consécutives pour le calcul de la LOD. Dans le cas d'un temps de dépôt de 240 s, la LOD est de $4 \mu\text{g éqSRFA L}^{-1}$ (Dulaquais et al. 2018a).

IV.2. Analyse de la fraction complexante du fer par la méthode SHe-Fe

Cette méthode, initialement développée par Laglera et al. (2007) puis adaptée par Sukekava et al. (2018), est plus difficile à mettre en œuvre (nombre important de réactifs, forte sensibilité au pH) et nécessite un volume d'eau ~ 10 fois plus important que la méthode SHe-Mo. Son intérêt est d'avoir accès à la fraction du fer initialement complexée aux SHe.

La méthode SHe-Fe utilise un équipement similaire à celui de la méthode SHe-Mo. La technique est basée sur l'adsorption du complexe $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-SHe}$ sur l'électrode à goutte de mercure. La différence essentielle avec la méthode SHe-Mo est que celle-ci est effectuée au pH naturel de l'eau de mer. La mesure étant sensible à la concentration en fer ambiant et la cinétique de formation du complexe SHe-Fe étant relativement lente, l'analyse s'effectue toujours par la méthode des ajouts dosés mais en « lots » (méthode en *batch*) après 24 heures d'équilibration.

Brièvement, l'échantillon à analyser ($60,00 \pm 0,01$ g) est placé dans un flacon en Teflon (PFA, 125 mL) et est tamponné à l'aide de 600 μL d'une solution de tampon (KBO_3 1 mol L^{-1} + 0,4 mol L^{-1} NH_4OH), tamponnant le pH à $8,01 \pm 0,01$. Une fraction ($15,00 \text{ g} \pm 0,01$) de l'échantillon tamponné est alors placée dans un vial en Teflon (PTFE, flacon 1). Par la suite une quantité de fer en excès (100 μL d'une solution à $1,24 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe à pH 2) est ajoutée au reste de l'échantillon afin de saturer l'ensemble des SHe en fer. Suite à cet ajout, un aliquote ($15,00 \text{ g} \pm 0,01$) est de nouveau transvasé dans un vial en PTFE (flacon 2). Un premier ajout (60 μL) de standard SRFA ($25,91 \text{ mg L}^{-1}$) aux 30 mL d'échantillon restants est effectué et $15,00 \pm 0,01$ g sont récupérés (flacon 3). Les $15,00 \pm 0,01$ g d'échantillon restants sont transvasés dans un dernier vial en PTFE (flacon 4), et un second ajout de standard SRFA ($25,91 \text{ mg L}^{-1}$) est effectué (30 μL). Les quatre flacons sont conservés le temps d'une nuit d'équilibration avant analyse électrochimique. La mesure du contenu de chaque flacon est effectuée dans une cellule voltamétrique en PTFE, lavée au préalable à l'eau ultrapure. 1,5 mL d'une solution de bromate (concentration finale 0,03 mol L^{-1}) sont ajoutés à l'analyte directement dans la cellule avant analyse. Le bromate est utilisé pour ré-oxyder instantanément le complexe $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-SHe}$ en $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-SHe}$ qui quitte l'électrode lors de la phase de redissolution (Figure II.12).

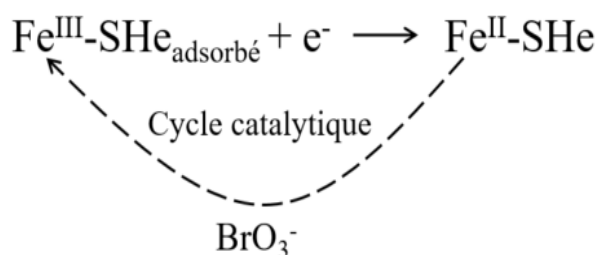


Figure II.12. Mécanisme probable de catalyse par oxydation du $\text{Fe}(\text{II})$ lors de l'étape de redissolution (Laglera et al., 2007).

En effet, la réduction du complexe $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-SHe}$ lors du balayage de potentiel est ainsi contrée, empêchant la diffusion du complexe hors de l'électrode de mercure (Laglera et al., 2007). De la même manière que pour la méthode SHe-Mo, l'intégration des pics (1 à 4) générés lors du balayage cathodique du potentiel et représentés en fonction des ajouts de SRFA permet d'accéder à la concentration en SHe ($[\text{SHe}] = i_2/\text{pente}$, Figure II.13). La différence avec la méthode SHe-Mo est la mesure supplémentaire de l'intensité (i_1) relative au complexe SHe-Fe initialement présent dans l'échantillon permettant ainsi la détermination de la fraction de SHe complexant le fer dans l'eau de mer ($[\text{Fe-SHe}] = i_1/\text{pente}$).

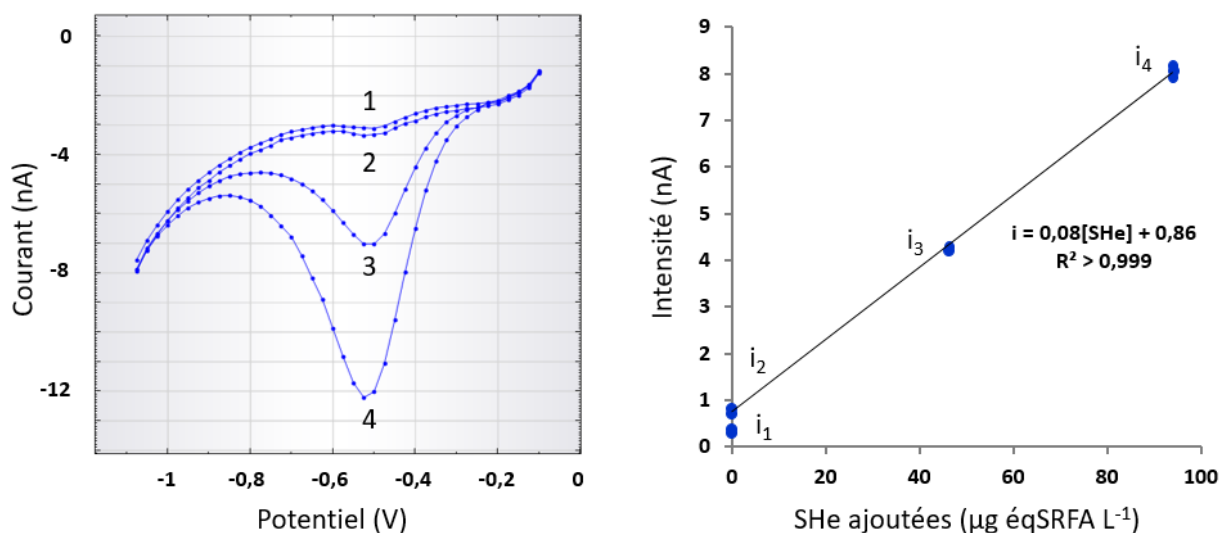


Figure II.13. Dosage des SHe complexant le fer par CSV à pH naturel d'une eau de mer (profondeur 25 m) de l'océan Pacifique Sud-Ouest Tropical (campagne TONGA - 2019), par ajouts dosés en batch, en présence de bromate de potassium (concentration finale 0,03 M).

Les mesures de concentrations en SHe par la méthode au molybdène ont été intercomparées entre les campagnes TONGA (St.8) et GEOTRACES (St.39) le long de la colonne d'eau du Pacifique ultraoligotrophe (Figure II.8a). Les SHe mesurées par la méthode fer pour la campagne Tonga (St.8) font également l'objet de cette intercomparaison (Figure II.14). Les distributions verticales des trois jeux de données générés par CSV montrent des distributions similaires de la surface aux eaux profondes (Figure II.14a). Le diagramme de dispersion des données appariées montre une distribution proche de la droite 1:1 (Figure II.14b). Le coefficient de régression linéaire ($R^2 = 0,98$) et le coefficient de Spearman proche de 1 indiquent d'une part la forte corrélation entre les concentrations en SHe déterminées par leur complexation à deux métaux différents. La détermination des SHe peut donc être abordée par complexation à partir du molybdène ou du fer. D'autre part, des échantillons de deux campagnes différentes prélevés dans la même zone biogéochimique à un an d'intervalle selon les mêmes recommandations (GEOTRACES *Cookbook* <http://www.geotraces.org>) donnent les mêmes résultats en termes de SHe ($R^2 = 0,79$; $r_s = 0,79$).

La conversion des SHe ($\mu\text{eqSRFA L}^{-1}$) en ligands du fer de type humiques (L_{FeHS}) peut être réalisée en utilisant la capacité complexante du ligand de référence (SRFA, 1S101F, IHSS) pour le Fe dissous dans l'eau de mer ($14,6 \pm 0,7 \text{ nmolFe mgSRFA}^{-1}$; Sukekava et al., 2018). Une conversion similaire est couramment utilisée dans la littérature récente (Dulaquais et al., 2018a, 2020 ; Laglera et al., 2019 ; Whitby et al., 2020a).

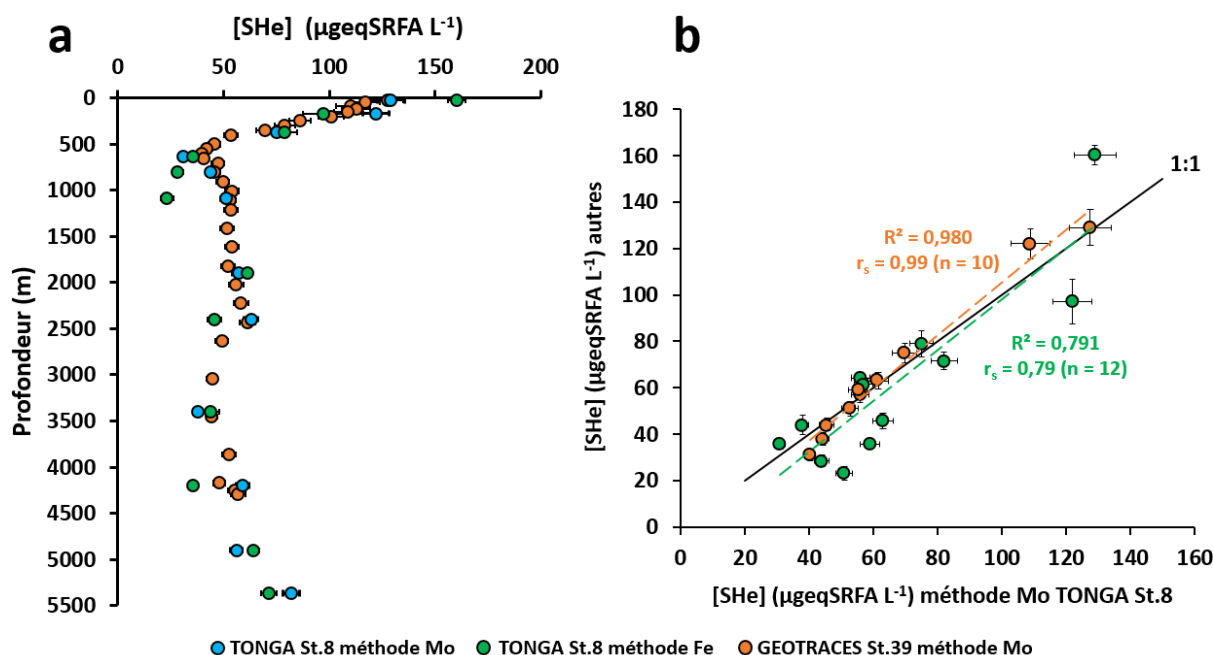


Figure II.14. (a) Profils verticaux des concentrations en SHe ($\mu\text{eqSRFA L}^{-1}$) dans l'Océan Pacifique (ultra)oligotrophe pour la station 8 de la campagne TONGA ($20^{\circ} 24.431'S$, $166^{\circ} 35.675'O$) mesurée par CSV à partir de la méthode molybdène (Mo, points bleus) et la méthode fer (Fe, points mauves), et la station 39 de la campagne GEOTRACES US-GP15 ($19^{\circ} 59.99'S$, $152^{\circ} 00.01'O$) par la méthode Mo. **(b)** Intercomparaison entre les jeux de données des mêmes stations. Les coefficients r_s de Spearman et de régressions linéaires sont indiqués dans les deux cas.

En l'absence de signal quantifiable lors de mesures d'un blanc chimique (eau de mer artificielle irradiée), la LOD a été définie comme trois fois l'écart type moyen observé sur l'ensemble des données ($n = 213$). Celle-ci a donc été estimée à $0,11 \text{ nmol eqFe L}^{-1}$ pour un temps de déposition de 90 s (Figure II.15). La limite de quantification (LOQ) a été déterminée à $0,35 \text{ nmol eqFe L}^{-1}$ (10 fois l'écart type moyen observé sur l'ensemble des données $n = 213$; Figure II.15). Parmi les échantillons de la campagne TONGA, soixante présentaient une concentration inférieure à la LOD (points rouge, Figure II.15) et ont donc été exclues du jeu de données.

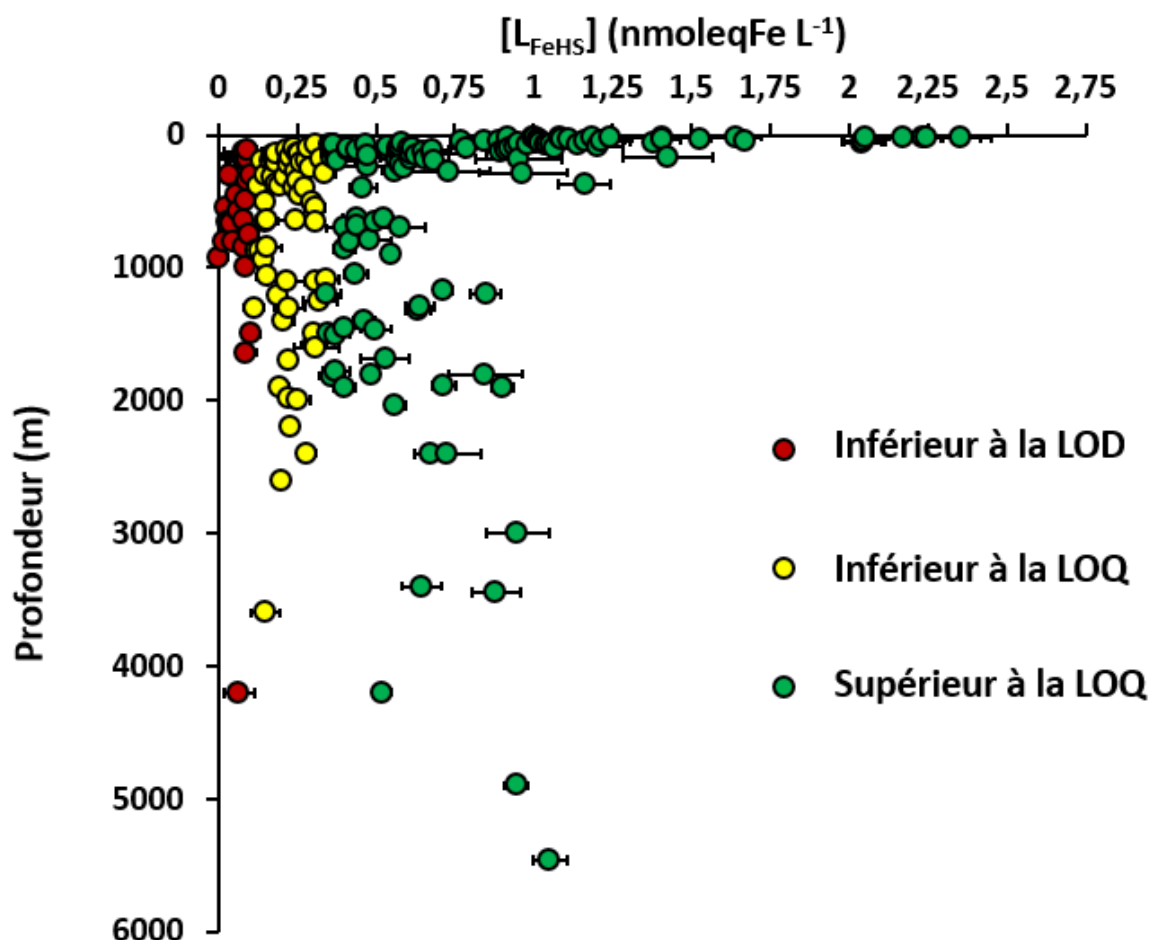


Figure II.15. Profil vertical des concentrations en ligand humiques du fer (L_{FeHS} , nmol eqFe L^{-1}) dans l'Océan Pacifique (ultra)oligotrophe pour l'ensemble des échantillons de la campagne TONGA ($n = 213$) mesurée par CSV à partir de la méthode fer. Les points rouges sont exclus des données utilisables pour ce travail ($\leq LOD$).

IV.2.1. Dissolution des oxyhydroxide de fer (FeOx) par les ligands du fer de type humique (L_{FeHS})

Le fer est présent dans la colonne d'eau sous la forme d'oxyhydroxides (FeOx) et peuvent persister sous la forme colloïdale (Fitzsimmons et al., 2017 ; Lough et al., 2019). Par ailleurs, la capacité des ligands organiques à solubiliser ou non les FeOx dans l'eau de mer n'est pas documentée. Dans ce contexte, la dissolution expérimentale des FeOx par les L_{FeHS} a été suivie en fonction du temps et de l'âge des FeOx dans l'eau de mer artificielle irradiée dopée en fer (100 nM). En l'absence de ligands organiques, la limite de solubilité du fer dissous (dFe) est inférieure à la nanomole (Liu & Milero, 2002) et le dFe forme donc rapidement des FeOx (Rose & Waite, 2003b). L'eau de mer artificielle enrichie en fer a ensuite été placée sur table d'agitation (320 rpm, IKA ® KS basic) pour la stabilisation et le vieillissement des FeOx. Après une intense agitation manuelle (10 s), des aliquots (1,5 mL) de l'eau de mer artificielle enrichie

en fer ont été échantillonnés à 1 minute, 1 heure, 6 heures puis tous les jours pendant une semaine et après deux semaines après la formation initiale des FeOx. Les solutions aliquotes de FeOx ont été directement mises en contact avec 13,5 mL d'une solution de SRFA (tamponnée à pH $8,00 \pm 0,5$; concentration finale $0,5 \text{ mgSRFA L}^{-1}$ dans l'eau de mer artificielle irradiée) dans une cellule voltamétrique en Téflon. Après une purge initiale de 180 s au N_2 , la cinétique de dissolution des FeOx par le SRFA a été suivie par CSV pendant 30 cycles dans les mêmes conditions que décrites dans la section IV.2. Les purges au N_2 et les temps de dépôts ont été respectivement fixés à 15 s et 90 s pour l'expérience.

IV.2.2. Compétition entre les ligands naturels de type humiques et l'acide gallique (GA) dans la complexation du fer

La force des ligands naturels de type humique a été déterminé par des expériences de compétition de ligands entre les ligands humiques naturellement présents dans des échantillons de la campagne TONGA et l'acide gallique (GA). Les expériences ont été menées sur deux échantillons, l'un de surface (25 m) collecté au niveau du Bassin de Lau, et l'autre dans des eaux influencées par activité hydrothermale (185 m, volcan Panamax). La Figure II.16 décrit le plan d'expérience réalisé en se basant sur les mesures du signal voltamétrique du même échantillon auquel a été ajouté du dFe et/ou de GA.

Les propriétés complexantes de l'acide gallique pour le fer (III) utilisées sont celles décrites par Gonzalez et al. (2019) ($L_{\text{FeGA}} = 2,75 \text{ nmolFe nmolGA}^{-1}$; $\log K_{\text{FeGA}} = 9,1$). La compétition se base sur l'équilibre entre le dFe et les L_{FeHS} (équation 1) et entre le dFe et le GA (équation 2).

$$K_{\text{FeHS}} = \frac{[\text{dFeHS}]}{[\text{LFeHS}]' \times [\text{Fe}]'} \quad (\text{équation 1})$$

$$K_{\text{FeGA}} = \frac{[\text{dFeGA}]}{[\text{GA}]' \times [\text{Fe}]'} \quad (\text{équation 2})$$

K_{FeHS} et K_{FeGA} sont les constantes de stabilité conditionnelles respectives du ligand humique naturel et du GA pour le dFe. $[\text{dFeHS}]$ est la concentration du fer lié aux ligands humiques naturels et $[\text{LFeHS}]'$ est la concentration en ligands humiques non saturés. $[\text{Fe}]'$ est la concentration en fer inorganique, $[\text{dFeGA}]$ la concentration en fer complexé par le GA et $[\text{GA}]'$ la concentration en GA non saturé. Lorsque les deux ligands sont en compétition, la constante de stabilité conditionnelle du ligand humique naturel peut être calculé à partir de l'équation 3.

$$K_{\text{FeHS}} = \frac{[\text{FeHS}] \times [\text{GA}]'}{[\text{FeGA}] \times [\text{LFeHS}]'} \times K_{\text{FeGA}} \quad (\text{équation 3})$$

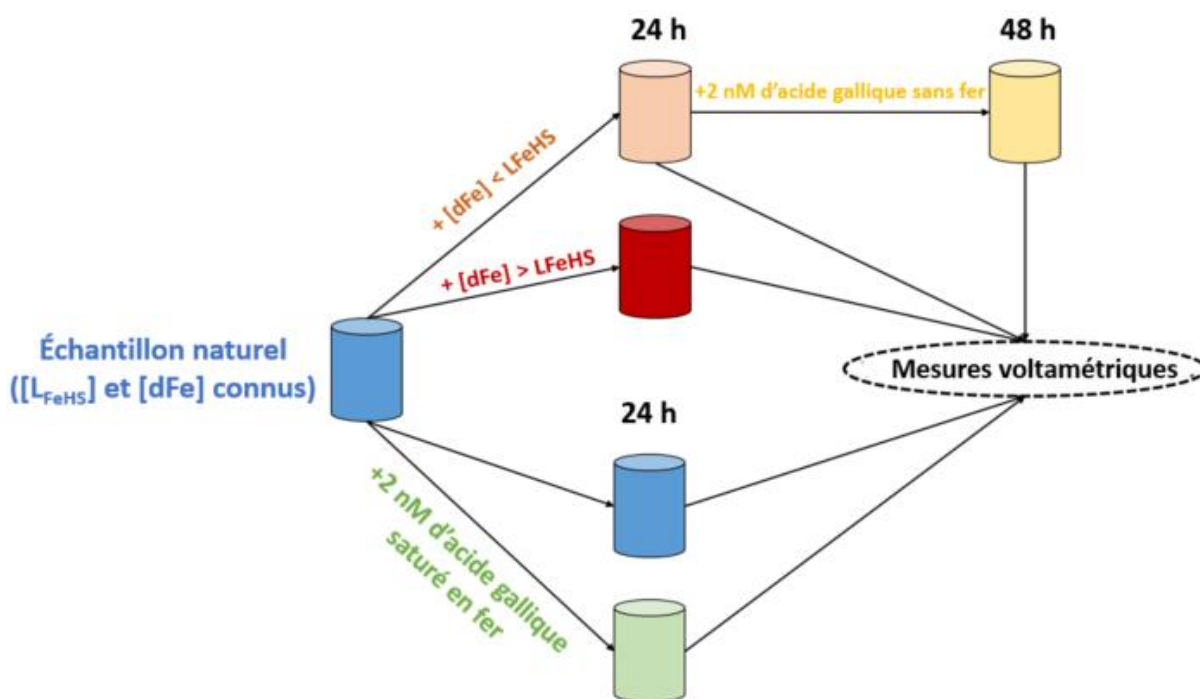


Figure II.16. Schéma des conditions de l'expérience de la compétition entre les ligands naturels de type humiques et l'acide gallique dans la complexation du fer.

Le signal voltamétrique du fer lié aux humiques augmentant linéairement avec le fer, la concentration en fer complexé par les ligands de type humique dans un échantillon peut être déterminée comme le rapport entre le signal généré par le complexe Fe-HS de l'échantillon (i_1 sur la Figure II.16) divisé par le signal du complexe Fe-HS de l'échantillon non enrichi en fer, multiplié par la capacité complexante de l'échantillon (L_{FeHS}). Le ligand humique libre peut être déterminé à partir de l'équation 4.

$$[L_{FeHS}]' = [dFeHS] - L_{FeHS} \text{ échantillon} \quad (\text{équation 4})$$

Si les espèces inorganiques du fer (Fe') sont nettement moins concentrées que le dFe et que le GA (saturé en fer ou non) est ajouté à l'échantillon à une concentration connue (L_{FeGA} échantillon), il est possible de calculer $[FeGA]$ et $[GA]'$ à partir des équations 5 et 6.

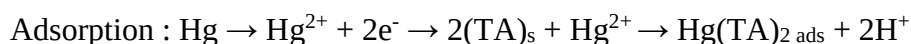
$$[dFeGA] \approx dFe - [dFeHS] \quad (\text{équation 5})$$

$$[GA]' = L_{FeGA} \text{ échantillon} - [dFeGA] \quad (\text{équation 6})$$

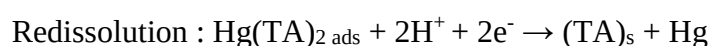
II.2.3. Analyse des composés de type thioacétamide (TA) par Ad-CSV

Les thiols sont des composés organiques formant des complexes forts avec les métaux, agissant ainsi sur leur spéciation et leur solubilité (Hansen & Winther, 2009). Certaines espèces soufrées réduites de la famille des thioamides comme les TA ont déjà été dosées dans les eaux

marines de surface par Ad-CSV (Pernet-Coudrier et al., 2013). L'analyse de cette famille de composés a été effectuée successivement à la méthode SHe-Mo au sein des mêmes échantillons au même pH, car elle est mise en œuvre à partir du même dispositif que décrit en IV.1, selon les recommandations de Pernet-Coudrier et al. (2013). L'analyse des composés de type TA repose sur la formation des complexes avec Hg^{II} (Monterroso-Marco & López-Ruiz, 2003). À un potentiel de 0 V, l'adsorption des complexes à la surface de la goutte de mercure a lieu selon :



La redissolution des complexes déposés à l'électrode a lieu lors du balayage cathodique en mode impulsionnel différentiel de 0 à -0,6 V selon :



Le temps de dépôt pour l'analyse des composés de type TA varie de 60 à 90 s en fonction de leur concentration en solution. La concentration en TA est déterminée par la méthode des ajouts dosés (Figure II.17) à partir de TA commercial (ACS reagent, Sigma-Aldrich, Suisse, $\geq 99\%$). Pour un même échantillon d'eau de mer côtière de la Rade de Brest, une reproductibilité de 12 % ($n = 8$) et une répétabilité de 3,3 % ($n = 11$) ont été calculées. Dans le cas de temps de dépôt de 60 s et 300 s, les LOD ont été respectivement estimées à 81 nmol L^{-1} et 22 nmol L^{-1} (Pernet-Coudrier et al., 2013).

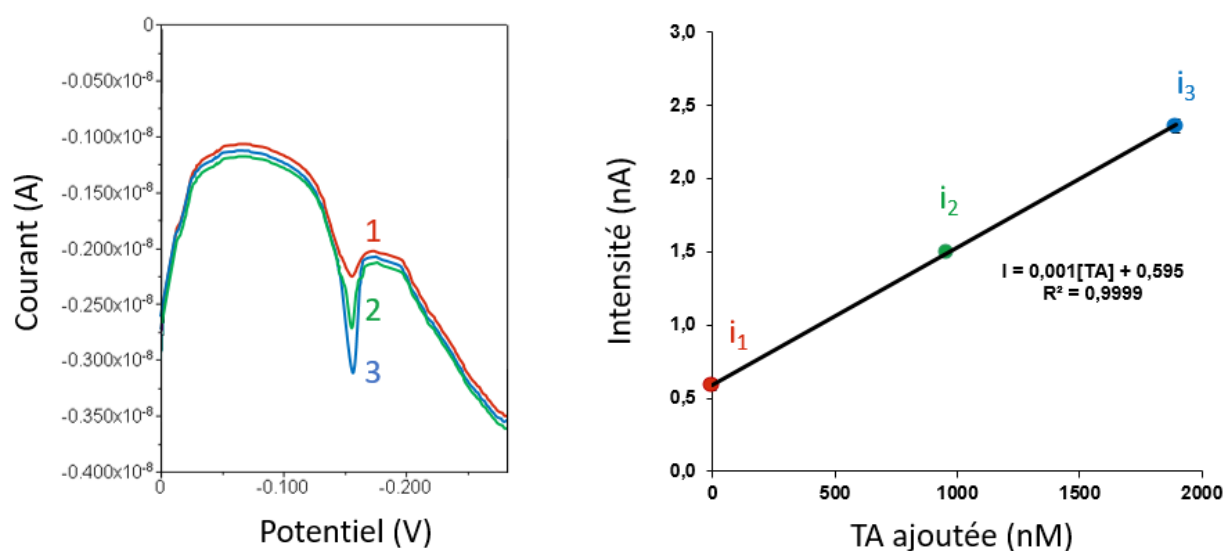


Figure II.17. Analyse par la méthode des ajouts dosés des composés de type thioacétamide (TA) par Ad-CSV (temps dépôt 60 s) à pH 2, de 7,1 mL d'une eau de mer (profondeur 55,7 m) de l'Océan Pacifique Est Central (campagne GEOTRACES US-GP15 - 2018).

La solution commerciale de TA utilisée au cours des ajouts dosés pour les analyses électrochimiques a été analysée par CES afin d'identifier la fraction de COD contenant ce type de composé. Un temps de rétention moyen du TA de 157 minutes dans les colonnes d'exclusion stérique a été calculé (Figure II.18). Conformément à la définition opérationnelle des bornes des fractions de composés organiques de la MOD marine présentée auparavant (Figure II.6),

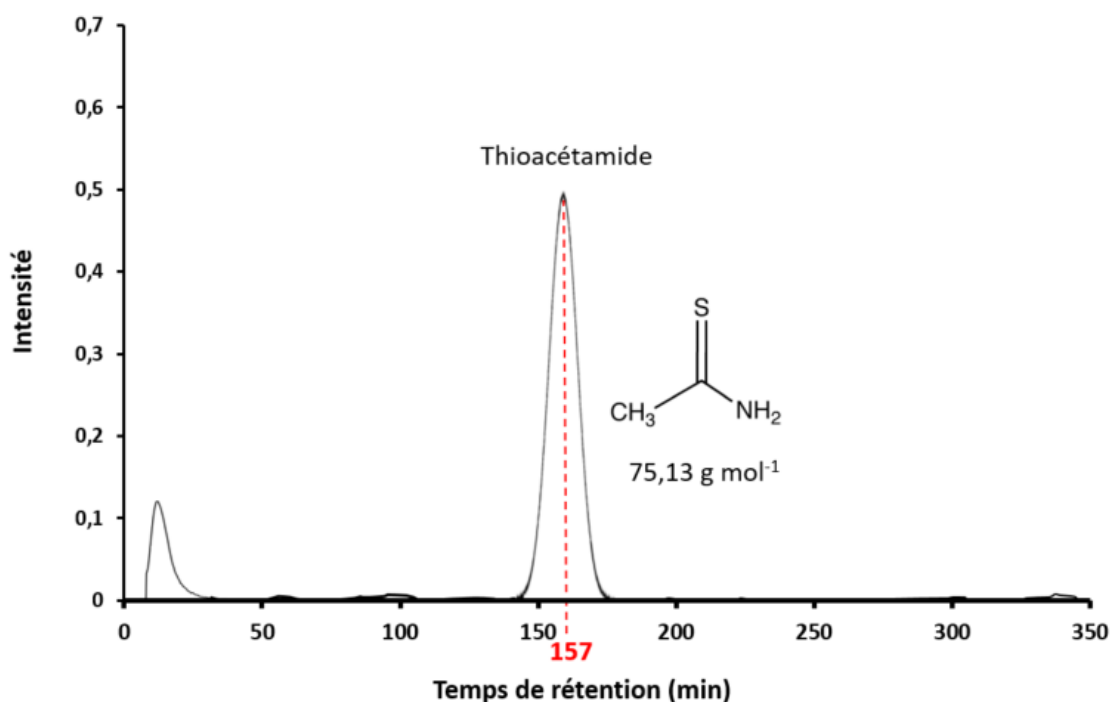


Figure II.18. Chromatogramme du carbone du thioacétamide (TA) commercial (ACS reagent, Sigma-Aldrich, Suisse, $\geq 99\%$) par CES dans l'eau ultrapure.

les composés de types TA analysés par Ad-CSV ont été identifiés comme des molécules neutres de FPM. Une estimation de la composante soufrée de la MOD marine pourra donc être calculée dans la fraction des neutres de FPM, à l'issue d'analyses successives de mêmes échantillons du Pacifique par CES et Ad-CSV.

II.3. Fluorescence d'excitation matricielle (FEEM)

La spectroscopie FEEM consiste en la production de matrices d'excitation-émission. Cette technique, largement utilisée pour l'étude de la MOD, a permis l'identification de différentes composantes (Tableau II.3) spécifiques à certains groupes de composés chimiques types de la MOD (Coble, 1996, 2007 ; Parlanti et al., 2000). Les composés identifiés par FEEM sont utilisés comme traceurs des sources (Jaffé et al., 2004 ; Murphy et al., 2008 ; Stedmon &

Markager, 2005 ; Yamashita et al., 2010) et de la qualité de la MOD (Coble et al., 1998 ; Mopper & Schultz, 1993 ; Romera Castillo et al., 2014).

II.3.1. Principe de la méthode

Les molécules susceptibles d'absorber l'énergie d'une longueur d'onde spécifique (excitation) et de la relaxer spontanément à une longueur d'onde spécifique plus importante (émission) sont qualifiées de fluorophores. Ces fluorophores sont caractérisés par deux longueurs d'onde du domaine UV-visible : la longueur d'onde d'excitation (λ_{Ex}) et la longueur d'onde d'émission (λ_{Em}) (Stedmon & Cory, 2014). Dans cette étude, les spectres de fluorescence ont été obtenus à l'aide d'un spectrofluorimètre Cary Eclipse Varian (Agilent ®) équipé d'une lampe Xénon (150 Watts) comme source excitatrice. Une cuve en quartz de 1 cm a été utilisée pour les mesures optiques. Pour toutes les mesures, les bandes passantes d'excitation et d'émission ont été fixées à 5 nm. Les matrices d'excitation-émission (Figure II.19) ont été enregistrées avec un intervalle de 5 nm pour des λ_{Ex} allant de 200 à 450 nm et des λ_{Em} allant de 280 à 510 nm. La vitesse d'analyse a été fixée à 1200 nm min⁻¹. Des spectres d'émission et d'excitation aux longueurs d'ondes des bandes de fluorescence détectées ont également été enregistrés. Un blanc chimique (eau ultrapure) a été réalisé dans les mêmes conditions avant les analyses pour vérifier la présence éventuelle de contaminations. Pour prendre en compte les variations quotidiennes de la sensibilité du spectrofluorimètre, les FEEM ont été normalisées au signal du Raman de l'eau. Une correction du blanc a été effectuée en soustrayant la moyenne des EEM des échantillons d'eau ultrapure. Les signaux de fluorescence

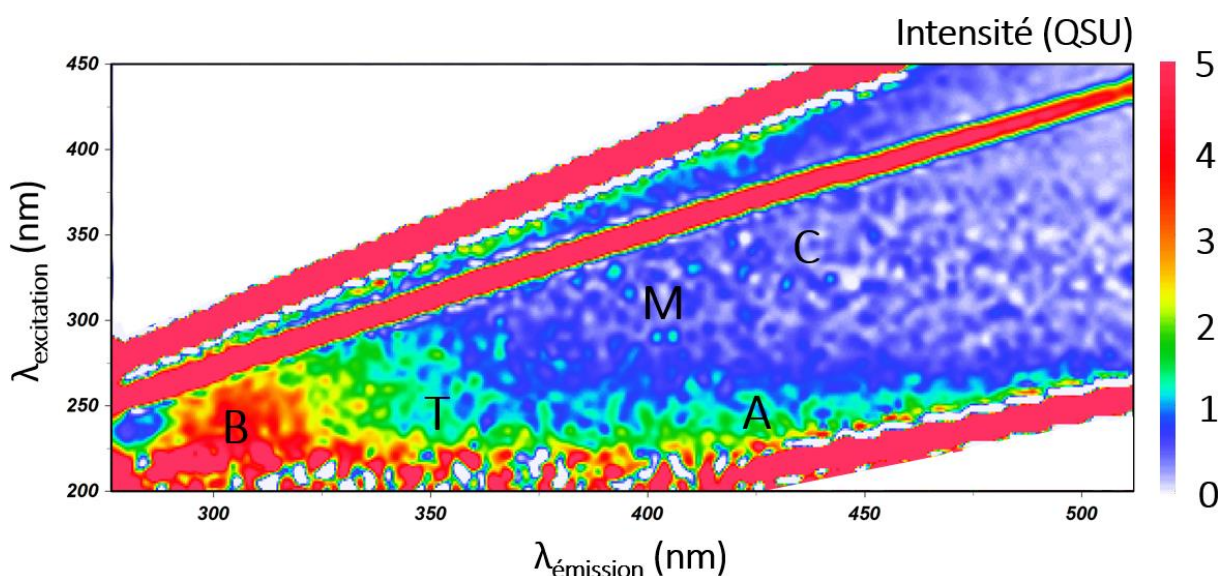


Figure II.19. Matrice 3D de fluorescence d'une eau de mer (1 mL, profondeur 25 m) de l'Océan Pacifique (ultra)oligotrophe pour la station 8 de la campagne TONGA (20° 24.431'S, 166° 35.675'O). Les lettres correspondent aux régions des fluorophores selon la nomenclature de Coble (1996).

des EEM ont été convertis en unités de sulfate de quinine (*quinine sulfate units* – QSU ; 1 QSU = fluorescence de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de sulfate de quinine dans H_2SO_4 0,1 M à $\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}} = 350/450$ nm). Ceci a été effectué afin de comparer nos mesures de fluorescence avec les études précédentes, puisque QSU est une unité de fluorescence largement utilisée.

II .3.2. Fluorophores d'intérêt

Chaque molécule organique fluorescente présente une intensité de fluorescence maximale à un couple de longueurs d'onde d'excitation/émission (Ex-Em) qui lui est propre. Les spectres de fluorescence de la MOD naturelle comportent les contributions simultanées de différents fluorophores (Vacher, 2004). La position de leurs maximums d'intensité a été attribué à différents groupes de composés chimiques « types » de la MOD par comparaison avec les spectres de fluorescence de standards aux propriétés optiques similaires (Henderson et al., 2009). Deux familles de composés type ont été différenciées : (1) les SH, subdivisées entre AH et AF ; et (2) les composés protéiniques, subdivisés entre les fluorophores de type tryptophane et ceux de type tyrosine. Plusieurs nomenclatures spécifiques existent pour désigner les bandes de fluorescence correspondant à ces groupes.

La nomenclature de Coble (1996) définit les bandes A et C relatives aux composés fulviques et humiques terrigènes, la bande T pour les composés protéiniques de type tryptophane, la bande B pour les composés protéiniques de type tyrosine et enfin la bande M caractéristiques de composés qualifiés de SH d'origine marine. Une autre nomenclature correspondante a également été introduite par Parlanti et al. (2000). Les bandes de fluorescence et leurs nomenclatures sont rappelées dans le Tableau II.3. Menant des analyses au sein d'échantillons du Pacifique hauturier, seuls les fluorophores correspondants aux bandes B, T et M ont fait l'objets d'études, car ceux-ci ont été considérés comme les plus représentatifs des composés fluorescents de la MOD marine.

Les LOD ont été définies comme trois fois l'écart-type moyen observé sur l'ensemble des données de l'intensité de fluorescence pour chaque fluorophore selon la nomenclature définie par Coble (1996), et ont été estimées à 0,9 QSU pour le pic B (protéines type tyrosine), 0,7 QSU pour le pic T (protéines type tryptophane) et 0,1 QSU pour le pic M (SH marines).

Tableau II.3. Composants fluorescents majeurs de la MOD et leurs nomenclatures (Coble, 1996 ; Hudson et al., 2007 ; Parlanti et al., 2000).

Type de fluorophores	λ_{Ex} (nm) excitation	λ_{Em} (nm) émission	Nomenclature	
			Coble, 1996	Parlanti et al., 2000
Protéines type tyrosine	225-250	300-320	B	γ
Protéines type tryptophane	225-275	320-380	T	δ
Substances humiques (acides fulviques)	230-260	380-480	A	α'
Substances humiques (acides fulviques et humiques)	330-370	420-480	C	α
Substances humiques marines	310-320	380-420	M	β

II.3.3. Indices de fluorescence

Les indices d'intensité de fluorescence permettent d'avoir un aperçu de l'origine de la MOD. Trois indices de fluorescence peuvent être calculés pour caractériser la MOD :

- Indice de fluorescence (FI) : ratio entre les intensités d'émission à $\lambda_{\text{Em}} = 450$ nm et à $\lambda_{\text{Em}} = 500$ nm pour une longueur d'onde d'excitation de $\lambda_{\text{Ex}} = 370$ nm (McKnight et al., 2001). Le FI est associé à la fluorescence des pics M et C (Burdige et al., 2004 ; Coble, 1996). Cet indice permet de déterminer la part relative des sources de MOD autochtone et allochtone dans les eaux naturelles. Des valeurs égales ou inférieures à 1,4 indiquent une MOD d'origine terrestre. Des valeurs égales ou supérieures à 1,9 indiquent une prédominance de composés d'origine microbienne.
- Indice biologique (BIX) : ratio entre les intensités d'émission à $\lambda_{\text{Em}} = 380$ nm et à $\lambda_{\text{Em}} = 430$ nm pour une longueur d'onde d'excitation de $\lambda_{\text{Ex}} = 310$ nm (Huguet et al., 2009). Comme le FI, le BIX est influencé par l'intensité de fluorescence des pics M et C (Coble, 1996). Un BIX en dessous de 0,6 est considéré comme peu autochtone alors que des valeurs de BIX entre 0,8 et 1,0 correspondent à de la MOD d'origine biologique.
- Indice d'humification (HIX) : ratio entre l'intensité intégrée d'émission des régions de fluorescence $\lambda_{\text{Em}} = 435-480$ nm et $\lambda_{\text{Em}} = 300-345$ nm mesurées à une longueur d'onde d'excitation de $\lambda_{\text{Ex}} = 254$ nm (Zsolnay et al., 1999). Le HIX est bas pour de la MOD fraîche, dérivée de la biomasse végétale (Ohno et al., 2007). Il augmente avec le degré de décomposition et l'avancée du processus d'humification.

II.3.4. Étalonnage de la mesure de fluorescence

Afin de donner un aspect quantitatif aux analyses de fluorescence, un étalonnage a été réalisé à partir de trois standards (IHSS, Figure II.20). Des acides fulviques ont été extraits des eaux de l'Océan Atlantique côtier (mer d'Iroise). Ces extractions ont été réalisées à partir de 20 L d'eau de mer (pH 2) par dépôt sur résines XAD-8 (pores de 225 Å, rincées à l'eau ultrapure à pH 3)

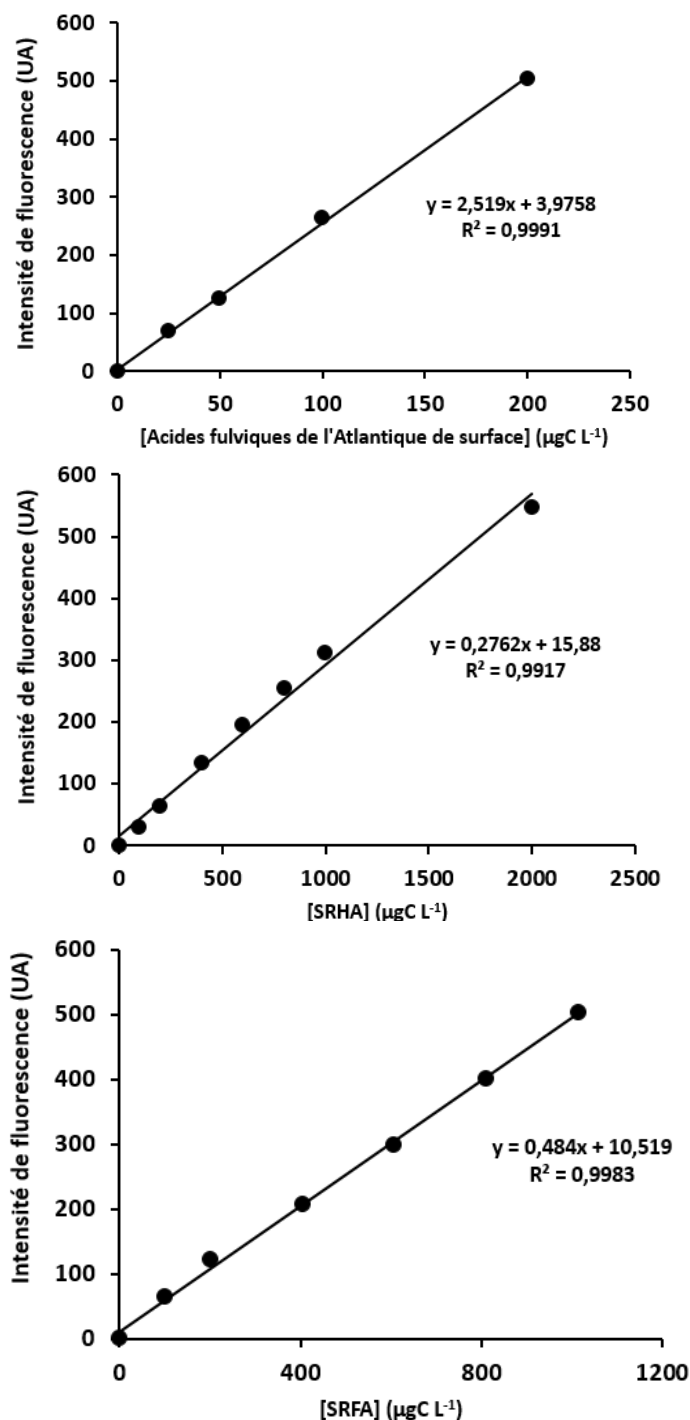


Figure II.20. Corrélation entre les concentrations en carbone de différents standards de l'IHSS ($\mu\text{gC L}^{-1}$), données obtenues par SEC-mD) et l'intensité de fluorescence.

à un débit de 10 ml min^{-1} par pompe péristaltique (Watson Marlow 205S). Les acides fulviques ont ensuite été élués par NaOH (0,1 M). Les gammes étalon d'acides fulviques de l'océan Atlantique côtier extraits au laboratoire (aux concentrations 25 ; 50 ; 100 et $200 \mu\text{gC L}^{-1}$), de SRHA (50 ; 100 ; 500 ; 650 ; 850 ; 1000 et $2000 \mu\text{gC L}^{-1}$) et de SRFA (100 ; 200 ; 400 ; 700 ; 800 ; $1000 \mu\text{gC L}^{-1}$) ont été préparées dans l'eau ultrapure. L'étalonnage concerne les bandes de fluorescence M et A, représentatives des SH marines et terrestres respectivement. La différence des pentes entre standards terrestres SRFA (0,484) et SRHA (0,2762) et le standard marin (2,519) peut s'expliquer par un rendement quantique plus important dans le cas des SH d'origine marines. Malgré une faible fluorescence humique en milieu marin ouvert, une analyse quantitative de fluorescence des SH en milieu marin (étude du HIX ou fluorophores de type M) permet un rendement élevé.

II.4. Conclusions

La CES-mD est une technique d'analyse globale et semi-spécifique pour la caractérisation de la MOD en plusieurs fractions de tailles et de nature différentes à partir de trois détecteurs (carbone, UV, azote). Lors de ce travail, l'application de la CES-mD au milieu océanique hauturier a été mise en place pour la première fois, après une validation par intercomparaison avec la méthode « classique » au TOC-V, pour la mesure du COD avant analyses d'échantillons de l'Océan Pacifique. Il est à noter que l'application de la CES-mD requiert moins d'eau de mer que celle par TOC-V (5 ml ; Sharp, 1973), et permet l'accès à d'autres propriétés chimiques des fractions de la MOD (contenu en azote, aromaticité).

La Ad-CSV est une technique électrochimique utilisée pour la détermination des SHe, connues par leur propriétés complexantes vis à vis de métaux traces bioessentiels. Nous avons montré que l'analyse des SHe globales par Ad-CSV par les méthodes par complexation au molybdène et au fer peuvent être utilisées de manière équivalente, ayant donné des résultats statistiquement similaires en milieu hauturier sur les mêmes échantillons. L'application de la méthode au fer donne en plus accès à la fraction de cet élément qui est complexée aux humiques dans l'échantillon. En complément, l'analyse des composés de type TA par Ad-CSV est utilisé en tant que descripteurs de composés soufrés de FPM.

La FEEM est une technique qui permet d'identifier des composés utilisés comme traceurs des sources et de la qualité/transformation de la MOD.

Le couplage des différentes méthodes à la SEC-mD devrait nous permettre d'améliorer la résolution et l'identification de composés, ainsi que les propriétés propres à chacune des fractions de tailles décrites. Avant toute description à l'échelle de bassins océaniques à partir des techniques de mesures présentées, l'intérêt d'une approche multi-analytique de la MOD océanique doit être décrit sur la colonne d'eau. Ceci est exposé dans le chapitre IV. Par ailleurs, les biais analytique potentiels sur les mesures du COD dépendamment du choix du type de contenant et du conditionnement de l'eau de mer sont étudiés dans le chapitre suivant.

Chapitre III

Étude de l'influence du mode de conservation de l'eau de mer pour l'analyse du carbone organique dissous

III.1. Contexte

Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article à comité de lecture publié en septembre 2022 (Fourrier, P., Dulaquais, G., & Riso, R. *Marine Environmental Research*, **181**, 105754). L'étude traite de l'influence du mode de conservation de l'eau de mer pour l'analyse du COD. La quantification et les propriétés du COD sont des paramètres largement employés pour décrire la distribution et les transformations de la MOD en milieu marin. Les analyses vont de l'échelle globale (mesures de concentration) à l'échelle spécifique (caractérisation moléculaire). La qualité de ces analyses dépend à la fois des conditions de prélèvements et d'une conservation optimale des échantillons. D'après la littérature, différents modes de conservation et types de contenants sont appliqués aux échantillons d'eau de mer pour l'analyse du COD à la suite d'une filtration pour éliminer les particules. La congélation dans des ampoules en verre scellées à la flamme ou l'acidification à pH 2 par ajout de HCl ont été adoptées par la communauté scientifique pour préserver au mieux le COD. De plus, les analyses du COD peuvent être menées plusieurs mois après les prélèvements. Par conséquent, les effets de la congélation ou de l'acidification sur la préservation du COD à long terme doivent être pris en compte. L'émergence de programmes comme BioGeoScapes qui s'intéressent à la fois aux phases organiques et inorganiques (métaux traces) pose également question sur la conservation d'échantillons d'eau de mer dans des flacons inertes pour ces deux phases.

L'objectif de cette étude est de révéler les biais analytiques potentiels dépendamment du choix du type de contenant et des paramètres de conservation pour les mesures du COD marin. Les effets de l'acidification (pH 2) et de la congélation (-20°C) d'échantillons d'eau de mer dans des flacons en verre brun borosilicaté et en polyéthylène de haute densité (HDPE) sont étudiés sur le long terme. Ceci a été d'une part entrepris à l'échelle locale sur une eau de mer côtière. D'autre part, le domaine hauturier et profond fait aussi l'objet de cette étude dans un souci de représentativité de la colonne d'eau et d'applicabilité à des campagnes internationales.

Les mesures ont été menées par CES couplée à un détecteur de carbone organique. Le choix de cet appareillage se justifie par l'accès aux mesures de concentrations en COD et de son fractionnement en taille sans extraction préalable pour des volumes faibles (2,5 ml). Chaque fraction de taille du COD comportant ses propres propriétés chimiques, des modifications de ce fractionnement engendrées par les modes de conservations appliquées aux échantillons doivent permettre de révéler les conditions optimales de préservation du COD.



Influence of the conservation mode of seawater for dissolved organic carbon analysis

Pierre Fourier^{*}, Gabriel Dulaquais, Ricardo Riso

Laboratoire des Sciences de l'Environnement Marin CNRS UMR 6539, Institut Universitaire Européen de la Mer, Université de Bretagne Occidentale, Place Nicolas Copernic, 29280, Plouzané, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Dissolved organic carbon
Seawater analysis
DOM preservation
Size exclusion chromatography

ABSTRACT

Marine dissolved organic matter (DOM) is one of the largest exchangeable organic carbon reservoir on the planet. The main proxy to track the distribution of DOM in the aquatic environments remains dissolved organic carbon (DOC). Thereby the optimal protocol for long-term DOC preservation in seawater samples must be defined. In this context, we monitored bulk DOC concentrations and its size class distribution in filtered seawater samples during yearlong experiments. With different conservation mode, we tested two types of commonly used materials (borosilicate brown glass and high-density polyethylene, HDPE) and three conditioning protocols (untreated, acidified at pH 2 and frozen at -20°C). Offshore samples collected along the entire water column of the Pacific Ocean and stored in HDPE bottles were also analysed after 2 years of storage at pH of 2 and compared to frozen samples. Results demonstrated that bulk DOC concentrations can be accurately determined in untreated samples for one month and for years in frozen samples as well as in acidified samples, when samples are stored in acid cleaned HDPE bottles or flame sealed glass ampoules. Storage in brown glass vials with Bakelite caps seems more uncertain. The study of the size class distribution of DOC reveals the possibility to study DOM for 1 month in filtered samples with no additional treatment and for years in frozen samples when stored in acid cleaned HDPE bottles. Significant changes in DOC size fractionation were observed when samples were acidified. The high molecular weight (HMW) compounds and the humic substances from the upper 1000 m were significantly degraded at pH 2, incorporating DOC in the low molecular weight (LMW) fractions. These experiments provide preservation guidelines for future studies that aim either to study bulk DOC or the chemical properties marine DOM. It is recommended to store seawater in HDPE vials at -20°C for DOM study, or at pH 2 for bulk DOC measurements.

1. Introduction

Dissolved organic carbon (DOC) is the largest organic carbon pool in the ocean (Hansell et al., 2009). In last decades, its distribution and composition have increasingly being measured in the marine environment notably to determine its sources and sinks. These measurements range from the global (quantification by concentrations, Carlson and Hansell, 2015; Hansell and Carlson, 1998) to the specific scale (molecular characterization, Hertkorn et al., 2013; Nebbioso and Piccolo, 2013). The quality of these different types of analysis can only be guaranteed by a sampling under perfectly clean conditions as well as an optimal preservation of the seawater samples. Therefore, a conditioning is a mandatory to avoid changes in composition or microbial respiration decomposition of DOC (Walker et al., 2017). Different preservation

mode of the seawater samples were specified in oceanic studies for DOC analysis. After a filtration to remove the particulate material, the seawater is often stored in flame sealed pre-combusted glass ampoules (Dittmar, 2008) prior to the analysis by a total organic carbon (TOC-V) analyser (Sohrin and Sempéré, 2005). Chen et al. (2016) studied the effect of freezing-thawing cycles on DOM fractionation and aromaticity. It was shown that the times of freeze-thaw cycles and freezing time does not significant impact these properties. However, freezing-thawing induce a quenching of fluorescent proteins (Chen et al., 2016). Acidification of seawater samples is also used for DOC preservation (Calleja et al., 2013; Gasol et al., 2009; Griffith et al., 2012; Ruiz-Halpern et al., 2014). Hydrochloric acid (HCl) is used by the National Science Foundation-sponsored DOC Consensus Reference Materials (CRMs) to preserve reference DOC waters. Deep seawater reference (DSR) samples

^{*} Corresponding author.

E-mail address: pierre.fourrier@univ-brest.fr (P. Fourier).

<https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2022.105754>

Received 5 July 2022; Received in revised form 23 August 2022; Accepted 9 September 2022

Available online 14 September 2022

0141-1136/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

from Hansell research laboratory are usually used worldwide to validate the DOC measurements. This acidified material ensure accurate DOC measurements for up to two years. Nevertheless the use of HCl could induce hydrolysis and/or molecular changes in DOC (Walker et al., 2017) but the long-term effect of acidic storage of DOM composition remains unclear. To our knowledge, the difference between freezing or acidification has never been studied for a long-term DOC preservation.

Furthermore, the emergence of programs like BioGeoScapes that focus on both inorganics and organics, will be a challenge to preserve samples in material inert for both organic and inorganic (trace metals) phase. The purpose of this study is to show the potential analytical bias on DOC measurements depending on the choice of the type of container and the conditioning of the seawater. We have studied the effects of acidification (at pH 2) and freezing (at -20°C) in both borosilicate brown glass and high-density polyethylene (HDPE) vials for long-term DOC preservation. On the one hand, it was done at the local level on a coastal seawater. On the other hand, the offshore area was also studied for the sake of representativeness of the water column and applicability to international campaigns.

The size-exclusion chromatography (SEC) coupled to an organic carbon detector (OCD) (Huber et al., 2011) was adapted to seawater using limited volumes (Dulaquais et al., 2018) and has shown its applicability on the water column of the open ocean (Fourrier et al., 2022). In addition to the quantification of the global DOC concentrations, this coupling allows an access to its fractionation (Huber et al., 2011). The main interest of this tool is that no sample extraction or purification are necessary prior to measurements. The fractionation is done within columns by size and polarity and is an indicator of the quality and the reactivity of the DOC. According to the size-reactivity continuum in oceanic waters (Benner and Amon, 2015), a DOC of high molecular weight (HMW) is more bioavailable and faster mineralised than a low molecular weight (LMW) one (Fourrier et al., 2022). The SEC coupled to an OCD is an ideal analytical tool for long-term monitoring of optimal conditions for DOC preservation.

2. Experimental section

2.1. Seawater sampling

For preservation tests, the sampling was done in the coastal zone of the Bay of Brest ($48^{\circ}21'21.4''\text{N}$; $4^{\circ}33'52.3''\text{W}$) in October 2019. A seawater sample of 2 L was collected using a pole, at high tide at the surface (0.5 m) directly into an acid cleaned and three time sample-rinsed bottle of high-density polyethylene (HDPE) (NALGENE®). Within the hour after collection, the water was filtered on a pre-combusted (4h at 400°C) GF/F filter with a porosity of $0.7\ \mu\text{m}$ ($\varnothing\ 47\ \text{mm}$, Whatman®) placed on a polypropylene (NALGENE®) filter holder.

For long term preservation test an offshore station was sampled in the Western Tropical South Pacific (WTSP) Ocean ($20^{\circ}\ 24.431'\ \text{S}$; $166^{\circ}\ 35.675'\ \text{W}$). The samples were collected during the GEOTRACES TONGA (shallow hydroThermal sOurces of trace elemeNts: potential impacts on biological productivity and the bioloGicAl carbon pump, GEOTRACES GPpr14) onboard the R/V *L'Atalante* in November 2019. Sampling was carried out using a trace metal clean polyurethane powder-coated aluminum frame rosette (TMR) equipped with twenty-four 12 L Teflon-lined GO-FLO bottles (General Oceanics) and attached to a Kevlar® wire. The cleaning protocols of all the sampling equipment followed the guidelines of the GEOTRACES Cookbook (<http://www.geotraces.org>). After recovery, the TMR was directly transferred into a clean container equipped with a class 100 laminar flow hood. Samples were then taken from the filtrate of particulate samples (collected on acid cleaned polyethersulfone filters, $0.45\ \mu\text{m}$ supor) and aliquots collected into acid cleaned and sample-rinsed HDPE 125 mL and 30 mL bottles (NALGENE®).

2.2. Conservation parameters

The water used was of ultra-pure quality (resistivity $>18.2\ \text{M}\Omega\ \text{cm}$, MilliQ Element, Millipore®). The coastal sample was dispatched in two types of bottles. Part of the sample was placed in 60 mL borosilicate brown glass bottles with a Bakelite cap with unglued Teflon-lined septum (Schott DURAN®) and another part in 125 mL HDPE (NALGENE®) bottles. Glass bottles were cleaned with a pH 2 solution (hydrochloric acid, HCl, 0.01 M, Suprapur®, $>99\%$) before to be calcinated (4h at 400°C). All the HDPE bottles (NALGENE®) used in this study were acid cleaned according to the GEOTRACES cleaning procedure.

For the coastal sample three preservation procedures were tested for both the glass and HDPE bottles: (a) simple filtration at $0.7\ \mu\text{m}$, double bagged and stored upright in the dark, (b) same as (a) + acidification at pH 2 using HCl suprapure grade, Merck®; (c) same as (a) + frozen at -20°C . DOC measurements were operated the day of collection, one day after, each week during one month, after three months and finally one year after the sampling of the seawater. For procedures (a) and (b) a unique sample bottle was used all along the experiment. For procedure (c) six different single-use bottles (30 ml) were used to avoid freezing/thawing cycles potential artefacts. Fig. 1 summarizes the experimental design implemented in this study.

In the case of the offshore station, two batches of eleven samples were collected in HDPE bottles. Before analysis, one batch was kept for 2 years following procedure (b), the other was stored 6 month according procedure (c).

The eight samples in flame-sealed ampoules, only used here for an intercomparison (and not in the context of conservation tests) between DOC concentrations determined by TOC-V and SEC were taken from a classical rosette equipped with twenty-four 12 L Niskin bottles. The samples were filtered under low vacuum ($<50\ \text{mm Hg}$) through 25 mm glass fiber filters (porosity $0.7\ \mu\text{m}$, GF/F Whatmann) and transferred into 10 mL glass ampoules. The filtrates were then acidified with $20\ \mu\text{L}$ of H_2SO_4 (95%–98%, Sigma Aldrich), then the ampoules were flame sealed and stored at 4°C until the analysis.

2.3. DOC analysis

An hour before DOC determination, aliquots of samples were directly poured, under a laminar flow hood (class 100), from the sample bottle into a pre-combusted glass vial. The concentrations of DOC were then measured by SEC coupled with an OCD (DOC-Labor®, Karlsruhe, Germany). All the chemicals (mobile/acid phases) for SEC were prepared following the protocol from Huber et al. (2011). The data treatment was also done in the same way as these authors. The calibration of the OCD was performed as Dulaquais et al. (2018) which adapt DOC measurement by SEC for marine waters. The SEC device, equipped with two chromatographic columns ($250\ \text{mm} \times 20\ \text{mm}$, TSK HW-50S, 3000 theoretical plates, Toso, Japan), permits the separation of DOM into five fractions of organic compounds with an optimal resolution. These fractions were described in order of retention as biopolymers that refers to high molecular weight compounds (BP, $>10\ \text{kDa}$), humic substances (HS, $0.5\text{--}10\ \text{kDa}$), BP by-products (or building-blocks, BB, $0.3\text{--}0.5\ \text{kDa}$, Fourrier et al., 2022), low molecular weight (LMW) acids ($<0.3\ \text{kDa}$) and LMW neutrals ($<0.3\ \text{kDa}$). LMW monoprotic acids are small-degraded HS and LMW neutral compounds are small hydrophilic compounds. The respective composition of each DOC fraction are described in detail in Huber et al. (2011) and Dulaquais et al. (2018). The detection limits, the reproductibility and the repeatability of the SEC-coupled carbon detector for a seawater matrix were detailed by Dulaquais et al. (2018). The same apparatus was employed for the present study. All the DOC concentrations measured within each fraction of each sample largely exceeded the limits of detection determined by Dulaquais et al. (2018) for marine waters. Deep seawater reference (DSR) samples used to validate the DOC measurements were provided by the Hansell research laboratory ($\text{DOC}_{\text{DSR}} = 43.2 \pm 1.7\ \mu\text{mol L}^{-1}$; $n =$

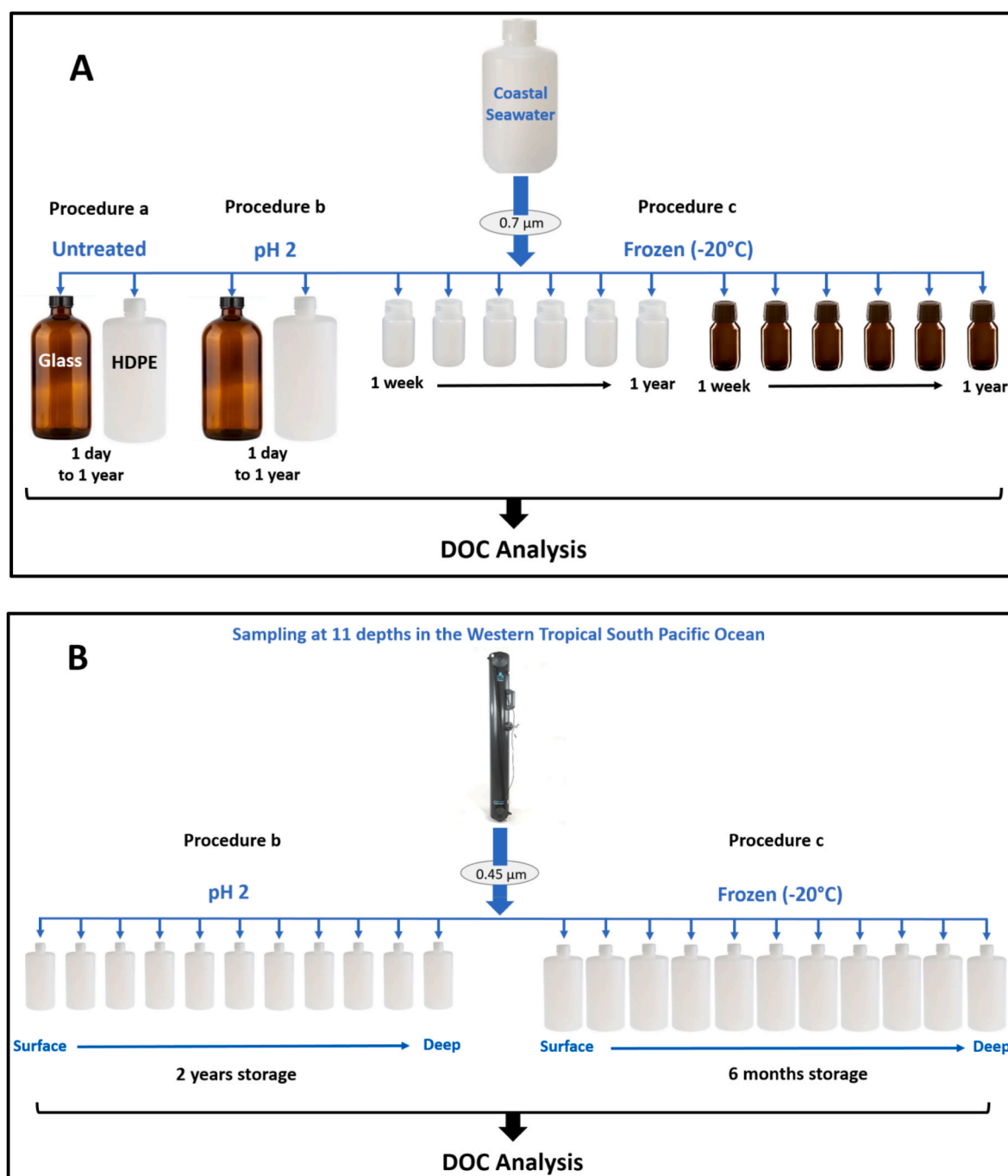


Fig. 1. Diagram of the conditions of the experiment on conservation modes of the coastal seawater (A) and WTSP seawater (B) prior to DOC measurements.

5; consensus value of lot #10–18: $43\text{--}45\ \mu\text{mol L}^{-1}$). All DOC measurements on natural samples were performed in single shot.

3. Results and discussion

3.1. Influence of the conservation mode on a coastal seawater

The initial total DOC concentration on the day of sampling (T_0) was $64.6 \pm 1.9\ \mu\text{MC}$. Results of the one-year sample conservation experiment display different pattern depending on the procedure and bottles (Fig. 2). After one year of storage in HDPE bottles, the DOC concentration increases up to $122.8 \pm 3.7\ \mu\text{MC}$ for procedure (a) (Fig. 2A), slightly increase to $69.6 \pm 2.1\ \mu\text{MC}$ for procedure (b) (Fig. 2C), and was statistically unchanged (61.9 ± 1.9 .

μMC) for procedure (c) (Fig. 2E) (p value < 0.05). For samples stored in brown glass bottles, the final concentration reach $160.9 \pm 4.8\ \mu\text{MC}$ for procedure (a) (Fig. 2B) and increase up to $78.4 \pm 2.4\ \mu\text{MC}$ and $73.2 \pm 2.2\ \mu\text{MC}$ for procedure (b) and (c) respectively (Fig. 2D & F). Among all the results, the DOC concentration the closest to T_0 after one year of storage was found in the HDPE bottle that suffer from procedure (c) (difference of $-4.1\% \pm 5.8$ after 1 year of storage).

In the seawater sample that suffer from procedure (a), stored in HDPE bottle, there was no change in DOC concentration during the first month of the preservation experiment. We measured a gain of $5.6 \pm 0.2\ \mu\text{MC}$ of DOC after 3 months of conservation and up to $58.2\ \mu\text{MC}$ of DOC after 1 year of storage. For the glass bottle, the DOC increment was even more marked starting during the first month and concentrations increased by a factor 2.5 after a year of storing. The $0.7\ \mu\text{m}$ GF/F filter

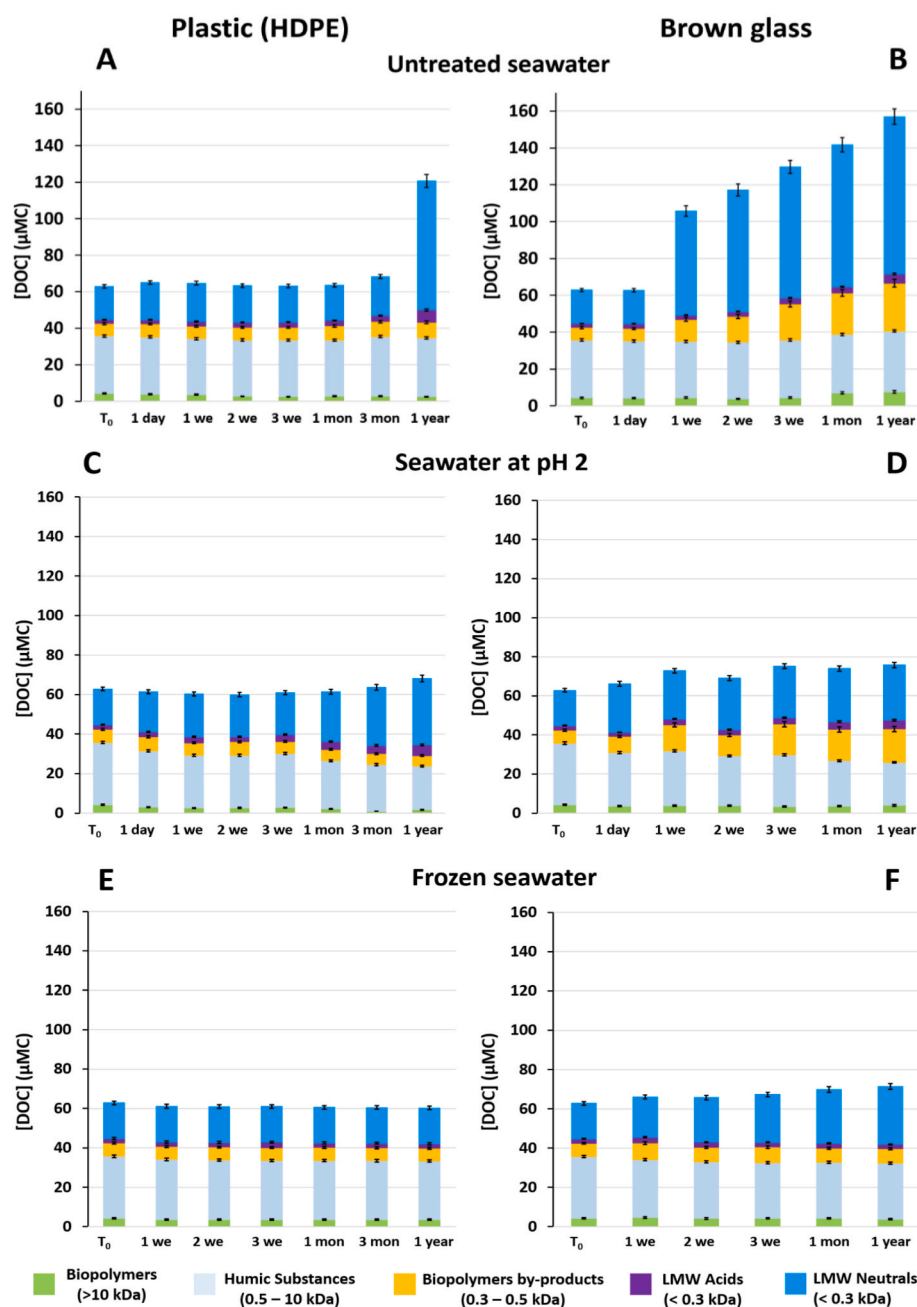


Fig. 2. Conservation tests of DOC operational fractions defined by SEC for a coastal surface water (Bay of Brest - 2019) as a function of time and container type.

we used for a pre-treatment in this study does not retain small planktonic cells, heterotrophic bacteria and viruses (Lee et al., 1995; Suttle et al., 1991; Taguchi and Laws, 1988), thereby the production of DOC was unexpected and a decrease of DOC was instead expected. This increase of DOC along with time is probably resulting from the non-sealing of the caps lack of seal between the Bakelite stopper and the neck of the glass bottle that may induced biological fertilization/contamination and subsequent organic matter production through aerosols deposition. In absence of any further treatment, we suggest not to store filtered samples more than one day in glass bottles closed with Bakelite caps with unglued Teflon-lined septum and no more than 1 month in HDPE (NALGENE®) bottles.

Walker et al. (2017) studied the differences in DOC concentrations between two modes of storage (frozen versus acidified) of a coastal seawater as a function of time. Their work conducted with samples stored in brown glass bottles (1 L) with polytetrafluorethylen (PTFE)

caps did not monitored the changes with time from the initial state but compared variability between the two storage procedures that are equivalent to procedure (b) and (c) in this study. Walker et al. (2017) reported a difference of approximately $2.2 \pm 0.2 \mu\text{MC}$ between these two types of storage after 380 days with systematic higher concentration in frozen samples compared to acidified samples. In this work, we estimated the difference between procedures (b) and (c) to be $5.2 \pm 4.6 \mu\text{MC}$ under the same conditions (glass bottles). Our results contrast with those of Walker et al. (2017) since we did not see loss of DOC but instead gain of DOC potentially suggesting that long acid storing of seawater in glass bottles with Bakelite caps (instead of PTFE caps, whose choice would certainly have been wiser) may be a source of DOC contamination. This could be due to an elution of DOC from Bakelite caps, resulting on the alteration of the soft plastic seal or the phenoplast (or resins) of the Bakelite. No flexible plastic, however stable it may be, can be insensitive/resistant to contact with seawater (oxidizing milieu) and

moreover at low pH (acid milieu).

After one year of storage under acidic conditions (Fig. 2C&D), DOC increase in HDPE and glass bottles were of $5.0 \pm 4.4 \mu\text{MC}$ and $13.8 \pm 4.3 \mu\text{MC}$ respectively. For the glass bottle, the DOC increment alongside with time may be associated with to the deterioration of the seal and the Bakelite cap of the glass bottle by acidic vapour. Regarding the HDPE bottle, the DOC increase only occurred after one year but was unexpected considering the results of the long-term experiment storage presented in the next section (see 3.2). Seawater is an oxidizing environment and combined with HCl, even at low concentration (pH 2), it may slightly altered the HDPE bottle increasing DOC. Nevertheless there was no significant DOC input during the first three month of storage (Fig. 2c) and the final DOC statistical increase ($1 \mu\text{MC}$ for 1SD) represented only 1.5% of the initial DOC concentration. Our result suggest that storage of a coastal seawater sample in HDPE bottles at pH 2 can provide good DOC data, at least for 3 months of storage (Fig. 2C).

The experiment provide further information regarding the modification of DOM under acidic environment. Long-term storage of DOM in acidic conditions change the size fractionation of DOC (Fig. 2C). Precipitation of HS under acidic conditions is often invoked to explain the decrease of DOC with time (Walker et al., 2017). It was clear from our result that HS and BP (e.g. HMW DOM) fractions decreased with time of conservation in line with previous hypothesis. However in the same time LMW compounds increased keeping DOC concentration relatively stable in the HDPE bottle. Thereby our result suggest a hydrolysis of these compounds into LMW compounds rather than their precipitation from the dissolved to the particulate phase. Interestingly the size fractionation of the acidified samples changed differently between the HDPE and glass bottles (Fig. 2C and D). High loss of biopolymers and high increase of LMW neutrals occurred in the HDPE bottles whereas biopolymers kept statistically constant and building blocks tends to increase in the glass bottle (p value < 0.05). Because both sample suffer the same procedure (b) we suggest that surface reaction taking place on the wall of the bottle are different between HDPE and glass bottles with no further explanation.

The differences of bulk DOC and of its size fractionation compared to T_0 were the lowest for the frozen samples ($-2.7 \pm 3.8 \mu\text{MC}$ for the HDPE bottle, Fig. 2E; $+8.6 \pm 4.1 \mu\text{MC}$ for the glass bottle, Fig. 2F). When stored in HDPE bottles there was no significant changes in DOC and size fractionation of DOM indicating that procedure (c) using HDPE bottle permits an excellent long-term preservation of DOM. Differently for the glass bottle with Bakelite cap there was a gain ($+13.3 \pm 1.3\%$) in the LMW neutrals fraction. These latter increase could again been explained by alteration (contraction and then expansion) of the seal and/or cap itself. Historically, Bakelite screw caps with Teflon-lined septum were often used in order to analyse DOC or humic properties in aquatic environments (Robinson and Novak, 1994; Rostan and Cellot, 1995) including estuarine, coastal (Dulaquais et al., 2018b), and oceanic water (Sharp et al., 1993) for the storage in glass vials. Sharp et al. (1993) already advised to abandon the use of glue between the Teflon seal and the bottom of the Bakelite cap. Our results suggest to no longer use this kind of stopper, even unglued. These are also in line with Scheyer et al. (2021), who point out that these stoppers become brittle rather quickly. Moreover there was a significant DOC decrease in the HS fraction ($-9.4 \pm 1.2 \mu\text{MC}$) for the glass bottles frozen suggesting a precipitation of HS during the freezing-thawing procedure. Because both samples in the HDPE and glass bottles suffer the same freezing-thawing procedure, the precipitation of HS seems enhanced by the glass material and imply surface reaction (adsorption processes and/or flocculation) on the wall of the glass bottles during freezing-thawing steps.

Overall, our conservation experiments suggest using acid cleaned HDPE bottles rather than glass bottles with Bakelite caps. In HDPE bottles, DOC can be accurately measured for 1 month the filtered sample is kept double bagged, in the dark, and for at least a year when acidified or frozen. Regarding the study of DOM, the best preservation procedure is the freezing of the sample.

3.2. Long-term conservation of oceanic samples

During offshore campaign, the preservation of samples for DOC determination often implies its filtration through glass fiber filters (porosity $\sim 0.7 \mu\text{m}$, GF/F Whatmann) an acidification with H_2SO_4 and a conservation in flame-sealed ampoules stored at 4°C (Alperin and Martens, 1993). For DOM study, samples are often extracted onboard using the solid phase extraction procedure of Dittmar et al. (2008). Methanol extracts are then again flame sealed in glass ampoules and frozen until analysis (Osterholtz et al., 2021). For the trace metal community, the filtration of samples onto polyethylenesulfone filters and their acidification after their collection in acid clean HDPE bottles is commonly used for sample preservation during offshore campaign. Onboard samples for trace metals and organics analyses are often collected from different rosettes, filtered with different filter types placed on different filter holders. It results in increasing the number of casts and handling time onboard for each stations.

Conservation of frozen filtered seawater samples in HDPE bottles provides an accurate picture of the initial DOC and DOM content for at least 1 year (Fig. 2 E). Moreover Fourrier et al. (2022) demonstrated that the determination of DOC in samples collected following a trace metal clean protocol and kept frozen in HDPE bottles provide similar results (statistically tested) to those from samples filtered on GF/F filters and stored in flame sealed ampoules. However, it remains unclear if samples collected during a trace metal cruise (e.g. GEOTRACES) and stored acidified can be used for the study of organics. To determine if long-term storage of acidified samples in HDPE bottles alters DOC concentrations and DOM size class distributions we analysed samples stored 2 years and half in HDPE bottles acidic conditions and compared to those frozen in eleven samples collected all along the water column in the Western Tropical South Pacific Ocean during the TONGA expedition. Results (Fig. 3) demonstrate that DOC concentrations were statistically identical within paired samples at each depth ($R^2 > 0.97$; Spearman coefficient $r_s = 0.83$; $n = 11$). Moreover, the DOC measured in this acidified samples were also statistically identical to those measured in samples filtered on GF/F filters and stored acidified in flame-sealed glass ampoules ($R^2 > 0.97$; $r_s = 0.92$; $n = 8$). These results evidence that bulk DOC concentrations can be measured independently of the storage method tested here (freezing or pH 2 in HDPE bottle, acidified in flame-sealed glass

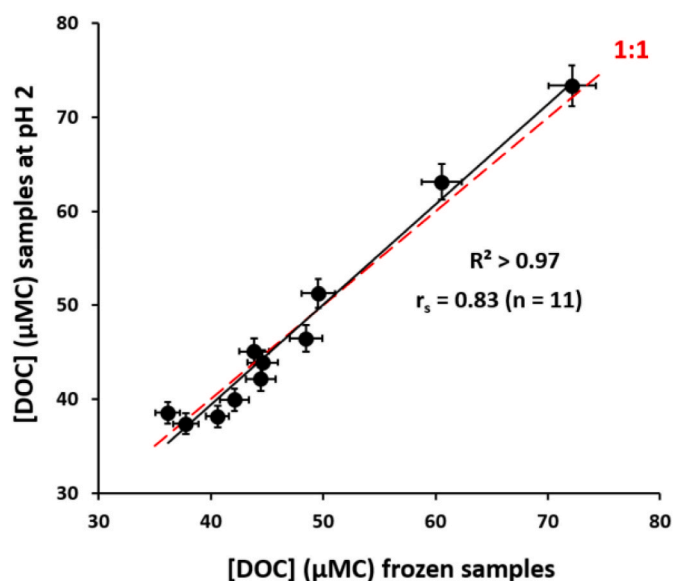


Fig. 3. Comparison of dissolved organic carbon (DOC) concentrations (μMC) measured by SEC for a unique station of the TONGA campaign (2019) for two preservation modes (freezing and pH 2) of seawater samples in HDPE vials. r_s corresponds to the Spearman correlation coefficient.

ampoules). In both frozen and acidified samples were typical of those reported in the South Pacific gyre (Swan et al., 2009). Marked changes were however, for the size-class distribution of DOC after long-term conservation in acidic conditions (Fig. 4).

In agreement with the previous tests presented for a surface coastal water, storage of samples by freezing at -20°C in HDPE vials DOC size class fractionation in the frozen sample can be considered as the reference or initial state (Fig. 4A). The vertical shapes of the different DOC fractions are relatively identical along the water column between the two modes of conservation but the contribution of almost all the fraction to the global DOC is changing after a long-term storage at pH 2 (Fig. 4B). The concentration of humic carbon to total DOC decreased by $11.5 \pm 1.2\%$ at pH 2 along the water column (deep blue axis, Fig. 4C). The loss

was even more dramatic for the BP fraction with an average loss of 70% for this fraction (deep blue axis, Fig. 4C). As described previously, acid hydrolysis or depolymerization of BP and HS could explain a decrease in their DOC concentrations over time. Organic carbon incorporates most abundantly into the LMW neutrals fraction ($11.2 \pm 1.4\%$ gain in contribution to total DOC, deep blue axis, Fig. 4C) but BBs increase from a contribution to DOC of $9.6 \pm 0.8\%$ to $13.6 \pm 1.1\%$ at the studied station. The increase in concentration ($2.0 \pm 1.0 \mu\text{MC}$, black axis) of the BBs fraction was of the same magnitude that of the loss of BP. This result reflects the incorporation of hydrolyzed carbon of HMW size fraction (BP) further supporting to consider this operationally define fraction as BP by-products (Fourrier et al., 2022). After two years of acidic storage the LMW acids fraction slightly increase ($+17.1 \pm 0.8\%$, deep blue axis,

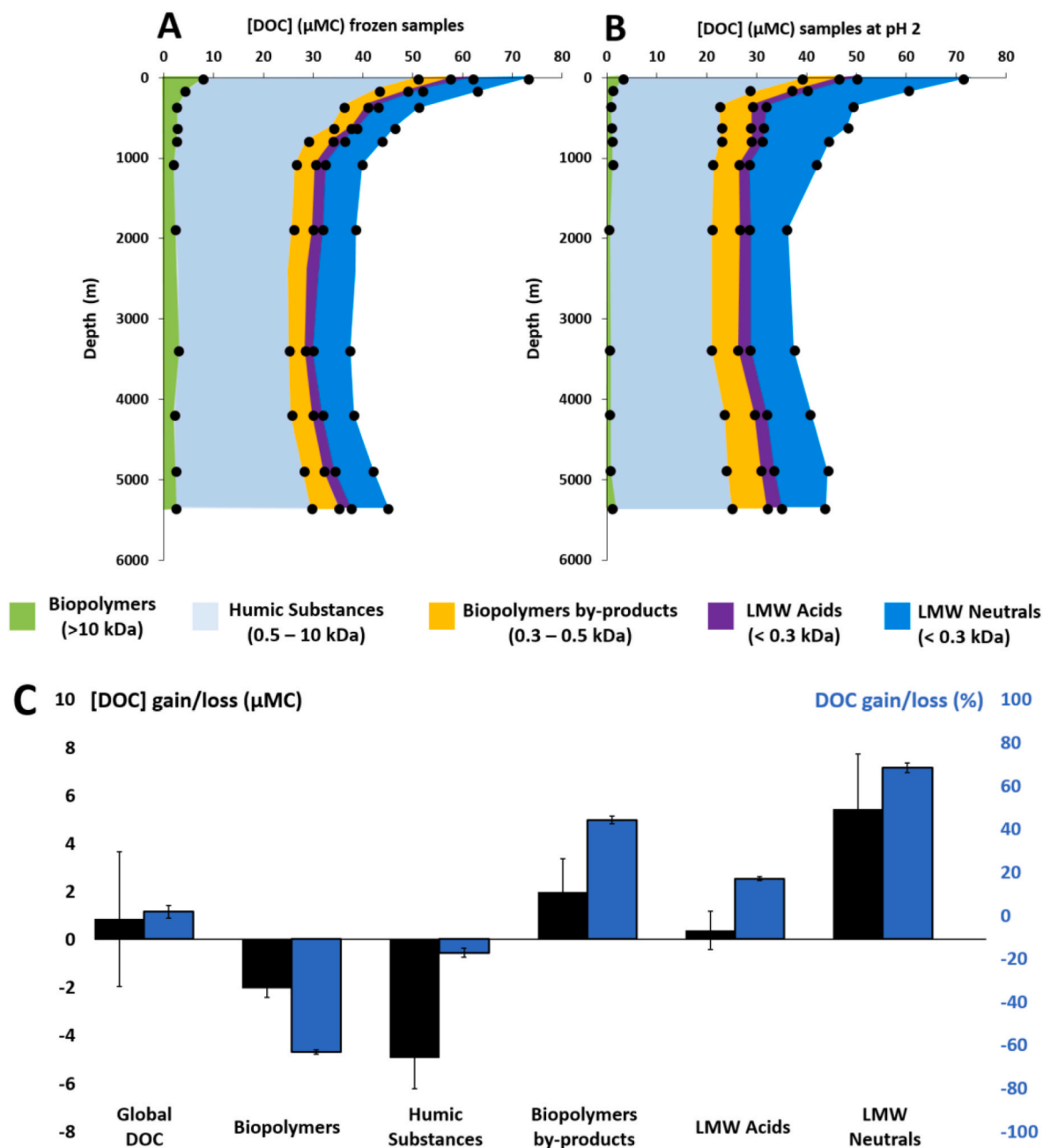


Fig. 4. Conservation tests of DOC operational fractions defined by SEC for an unique station of the TONGA campaign (2019). These measurements were made two years after sample collection, conditioning and storage in HDPE vials. The vertical profiles (A & B) visualize the partitioning of DOC fractions (μMC) along the water column (m) and the diagram (C) estimates the average gain/loss of DOC in each fraction with regard to frozen samples along the water column (black axis in μMC and deep blue axis in %).

Fig. 4C). This increase does not seem to be significant both in the surface and in the deep water samples (Fig. 4A&B). Interestingly both surface and deep samples were affected by long-term storage in acidic conditions (Fig. 4), indicating that both labile and refractory DOC can be hydrolyzed at pH 2. This experiment strengthens the choice of working with the frozen samples rather than in an acidified environment for the study of the size fractionation of oceanic DOC.

4. Conclusions

For bulk DOC concentrations measurements, acidified seawater samples (pH 2, HCl) can be analysed in the same way as a frozen sample in HDPE vials or a glass ampoules, without risking an analytical bias and over the long term. Thereby our results demonstrate that a sample collected for trace metal determination and stored for years can be used for DOC measurement.

However, each DOC fraction comprising its own chemical properties, the acidification of the samples does not seem to be wise for an in-depth study of the size fractionation of DOC. We thus recommend the freezing for a study based on chemical properties of DOC. HDPE bottles have shown themselves as ideal containers, as no contamination was observed in DOC.

Novelty statement

This work provides preservation guidelines for future studies that aim either to study bulk DOC or the chemical properties of marine DOM, one of the largest exchangeable organic carbon reservoirs on the planet.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

This work is part of the BioDOMPO project (PI. Gabriel Dulaquais) funded by the French National program LEFE (Les Enveloppes Fluides et l'Environnement) Cyber of the CNRS and ISblue (www.isblue.fr). The PhD grant of Pierre Fourier was funded by ISblue and région Bretagne. We especially thank Catherine Guigue from the Mediterranean Institute of Oceanography for the measurements of DOC concentrations from acidified samples stored in flame-sealed glass ampoules (LEFE-CYBER Database, <http://www.obs-vlfr.fr/proof>).

References

- Alperin, M.J., Martens, C.S., 1993. Dissolved organic carbon in marine pore waters: a comparison of three oxidation methods. *Mar. Chem.* 41 (1–3), 135–143.
 Benner, R., Amon, R.M., 2015. The size-reactivity continuum of major bioelements in the ocean. *Ann. Rev. Mar. Sci.* 7, 185–205.

- Calleja, M.L., Batista, F., Peacock, M., Kudela, R., McCarthy, M.D., 2013. Changes in compound specific $\delta^{15}\text{N}$ amino acid signatures and D/L ratios in marine dissolved organic matter induced by heterotrophic bacterial reworking. *Mar. Chem.* 149, 32–44.
 Carlson, C.A., Hansell, D.A., 2015. DOM sources, sinks, reactivity, and budgets. In: *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*, pp. 65–126.
 Chen, J., Xue, S., Lin, Y., Wang, C., Wang, Q., Han, Q., 2016. Effect of freezing–thawing on dissolved organic matter in water. *Desalination Water Treat.* 57 (37), 17230–17240.
 Dittmar, T., 2008. The molecular level determination of black carbon in marine dissolved organic matter. *Org. Geochem.* 39 (4), 396–407.
 Dittmar, T., Koch, B., Hertkorn, N., Kattner, G., 2008. A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater. *Limnol. Oceanogr. Methods* 6 (6), 230–235.
 Dulaquais, G., Breitenstein, J., Waeles, M., Marsac, R., Riso, R., 2018. Measuring dissolved organic matter in estuarine and marine waters: size-exclusion chromatography with various detection methods. *Environ. Chem.* 15 (7), 436–449.
 Fourier, P., Dulaquais, G., Guigue, C., Giamarchi, P., Sarthou, G., Whitby, H., Riso, R., 2022. Characterization of the vertical size distribution, composition and chemical properties of dissolved organic matter in the (ultra) oligotrophic Pacific Ocean through a multi-detection approach. *Mar. Chem.* 240, 104068.
 Gasol, J.M., Alonso-Sáez, L., Vagué, D., Baltar, F., Calleja, M.L., Duarte, C.M., Aristegui, J., 2009. Mesopelagic prokaryotic bulk and single-cell heterotrophic activity and community composition in the NW Africa–Canary Islands coastal-transition zone. *Prog. Oceanogr.* 83 (1–4), 189–196.
 Griffith, D.R., McNichol, A.P., Xu, L., McLaughlin, F.A., Macdonald, R.W., Brown, K.A., Eglinton, T.I., 2012. Carbon dynamics in the western Arctic Ocean: insights from full-depth carbon isotope profiles of DIC, DOC, and POC. *Biogeosciences* 9 (3), 1217–1224.
 Hansell, D.A., Carlson, C.A., 1998. Net community production of dissolved organic carbon. *Global Biogeochem. Cycles* 12 (3), 443–453.
 Hansell, D.A., Carlson, C.A., Repeta, D.J., Schlitzer, R., 2009. Dissolved organic matter in the ocean: a controversy stimulates new insights. *Oceanography* 22 (4), 202–211.
 Hertkorn, N., Harir, M., Koch, B.P., Michalke, B., Schmitt-Kopplin, P., 2013. High-field NMR spectroscopy and FTICR mass spectrometry: powerful discovery tools for the molecular level characterization of marine dissolved organic matter. *Biogeosciences* 10 (3), 1583–1624.
 Huber, S.A., Balz, A., Abert, M., Pronk, W., 2011. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography–organic carbon detection–organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water Res.* 45 (2), 879–885.
 Lee, S., Kang, Y.C., Fuhrman, J.A., 1995. Imperfect retention of natural bacterioplankton cells by glass fiber filters. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 285–290.
 Nebbioso, A., Piccolo, A., 2013. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): a critical review. *Anal. Bioanal. Chem.* 405 (1), 109–124.
 Osterholz, H., Kilgour, D.P., Storey, D.S., Lavik, G., Ferdelman, T.G., Niggemann, J., Dittmar, T., 2021. Accumulation of DOC in the South Pacific subtropical gyre from a molecular perspective. *Mar. Chem.* 231, 103955.
 Robinson, K.G., Novak, J.T., 1994. Fate of 2, 4, 6-trichloro-(14C)-phenol bound to dissolved humic acid. *Water Res.* 28 (2), 445–452.
 Rostan, J.C., Cellot, B., 1995. On the use of UV spectrophotometry to assess dissolved organic carbon origin variations in the Upper Rhône River. *Aquat. Sci.* 57 (1), 70–80.
 Ruiz-Halpern, S., Calleja, M.L., Dachs, J., Del Vento, S., Pastor, M., Palmer, M., et al., 2014. Ocean–atmosphere exchange of organic carbon and CO₂ surrounding the Antarctic Peninsula. *Biogeosciences* 11 (10), 2755–2770.
 Sharp, J.H., Peltzer, E.T., Alperin, M.J., Cauwet, G., Farrington, J.W., Fry, B., et al., 1993. Procedures subgroup report. *Mar. Chem.* 41 (1–3), 37–49.
 Scheyer, T.M., Hotz-Hart, B., Vilhelmsen, L., Litmann, J., Frick, H., Greef, M., 2021. Fossils. *Swiss Academies, Communications*, pp. 74–77.
 Sohrin, R., Sempéré, R., 2005. Seasonal variation in total organic carbon in the northeast Atlantic in 2000–2001. *J. Geophys. Res.: Oceans* 110 (C10).
 Suttle, C.A., Chan, A.M., Cottrell, M.T., 1991. Use of ultrafiltration to isolate viruses from seawater which are pathogens of marine phytoplankton. *Appl. Environ. Microbiol.* 57 (3), 721–726.
 Swan, C.M., Siegel, D.A., Nelson, N.B., Carlson, C.A., Nasir, E., 2009. Biogeochemical and hydrographic controls on chromophoric dissolved organic matter distribution in the Pacific Ocean. *Deep Sea Res. Oceanogr. Res. Pap.* 56 (12), 2175–2192.
 Taguchi, S., Laws, E.A., 1988. On the microparticles which pass through glass fiber filter type GF/F in coastal and open waters. *J. Plankton Res.* 10 (5), 999–1008.
 Walker, B.D., Griffin, S., Druffel, E.R., 2017. Effect of acidified versus frozen storage on marine dissolved organic carbon concentration and isotopic composition. *Radiocarbon* 59 (3), 843–857.

III.2. Conclusions

À l'issue des tests menés pour différents modes de conservation (acidification, congélation) d'échantillons d'eau de mer côtier pour deux types de flacons (verre et HDPE), il est conseillé de congeler rapidement l'eau à -20°C dans des flacons en plastique HDPE. En effet, les concentrations en COD au sein des cinq fractions de tailles y sont statistiquement identiques à celles du jour de prélèvement au bout d'un an de conservation, contrairement aux autres traitements (Figure III.1). Par ailleurs, il s'avère que jusqu'à environ trois mois après le prélèvement, il est possible de mener des analyses sur le COD dans un échantillon filtré non traité ayant été conservé dans un flacon HDPE. Il convient d'éviter l'emploi de flacons en verre pour le manque évident d'étanchéité des bouchons en bakélite munis de joints en silicone. Le résumé schématique de la Figure III.1 n'apparaît pas dans la version finale de l'article à comité de lecture. Celui-ci a été créé à l'origine pour proposer une représentation synthétique à l'attention de l'éditeur et des relecteurs.

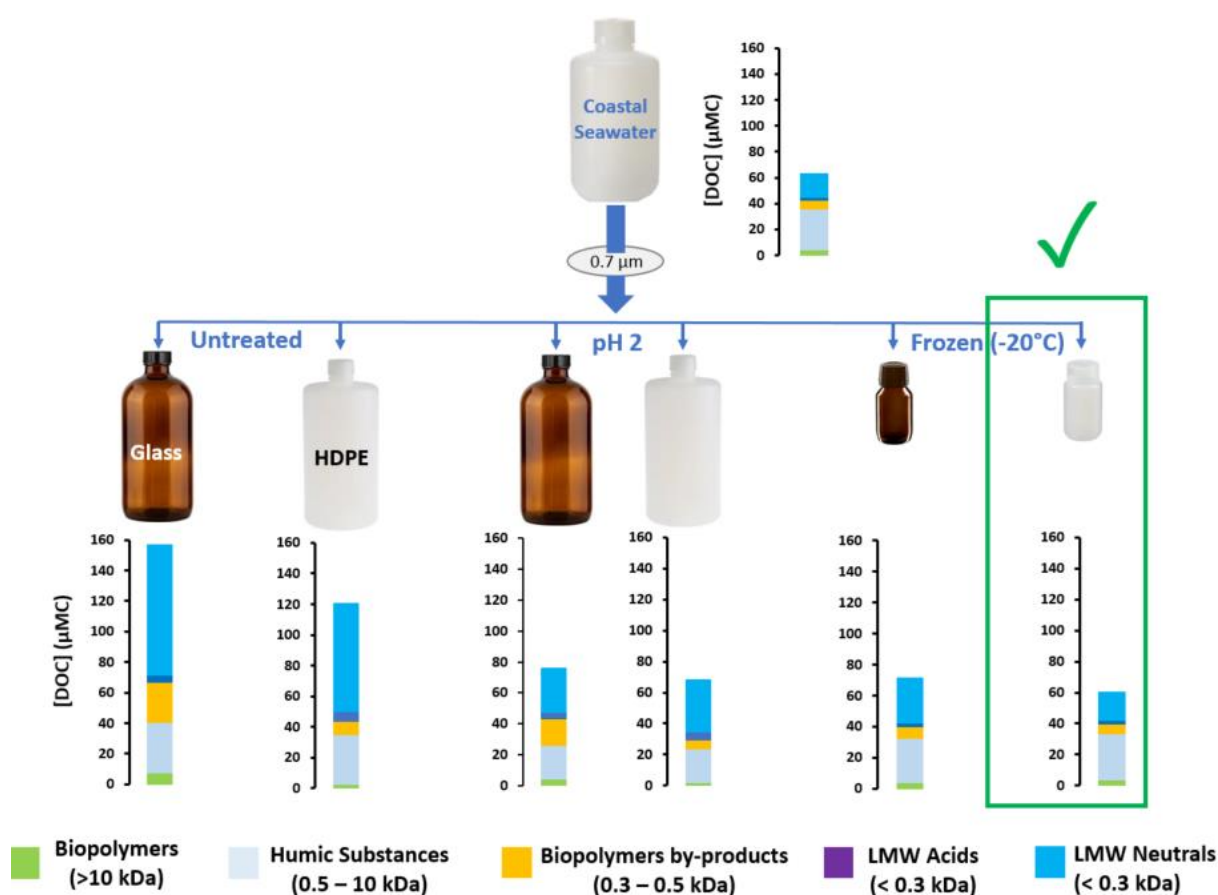


Figure III.1. Résumé schématique des conditions de l'expérience sur l'influence du mode de conservation d'une eau de mer côtière (rade de Brest) pour l'analyse du carbone organique dissous (DOC) au bout d'un an.

Concernant les tests menés sur les échantillons hauturiers, l'acidification (pH 2, HCl) peut être choisie en vue d'analyser la concentration en COD au même titre que la congélation (- 20°C) sans aucun risque de biais analytique à long terme. Néanmoins, chaque fraction de COD comportant ses propres propriétés chimiques, une acidification de l'eau de mer, hydrolysant le COD de HPM, est fortement déconseillée pour tout type d'échantillon (surface, fond). À long terme, la congélation est préférable pour une étude appliquée aux propriétés chimiques du COD. Aucune contamination n'a été observée au sein des échantillons contenus dans des flacons en plastique HDPE, ce qui en font un contenant de choix pour la préservation du COD. Les tests soutiennent également que les échantillons collectés en vue de l'analyse de métaux traces sont utilisables pour des mesures sur le COD sur le long terme.

Les travaux présentés dans la suite du manuscrit présentent à la fois l'application de mesures sur la MOD, ses fractions (CES multi-détection, fluorescence) et leurs interactions avec les métaux traces (Ad-CSV) pour des échantillons ayant tous été congelés à -20°C dans des flacons en plastique HDPE. L'étude présentée atteste de l'absence de contamination et d'une dénaturation des échantillons employés pour les travaux de thèse. L'intérêt d'une approche multi-analytique de la MOD océanique sur la colonne d'eau est décrit dans le chapitre suivant, dans le respect des recommandations des tests de conservation effectués.

Chapitre IV

**Caractérisation de la distribution
verticale de la taille, de la
composition et des propriétés
chimiques de la matière organique
dissoute dans l'Océan Pacifique
(ultra)oligotrophe par une approche
multi-analytique**

IV.1. Contexte

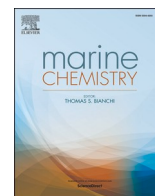
Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article à comité de lecture publié en décembre 2021 (**Fourrier, P., Dulaquais, G., Guigue, C., Giamarchi, P., Sarthou, G., Whitby, H., & Riso, R. *Marine Chemistry*, 240, 104068**). Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le LEMAR (IUEM – UBO - Brest), le laboratoire OPTIMAG (UBO - Brest), le MIO (Marseille) et l'Université de Liverpool. Les avantages d'une approche multi-analytique par combinaison d'outils semi-spécifiques pour la caractérisation de la MOD marine sont mis en évidence. Notre étude décrit le fractionnement en taille, le contenu en carbone aromatique et en azote de la MOD le long de la colonne d'eau du gyre oligotrophe du Pacifique Sud-Ouest Tropical. Ses propriétés fluorescentes et l'électroactivité de la fraction humique sont également renseignées. L'état de dégradation de la MOD, sa réactivité et ses propriétés chimiques sont caractérisés, depuis la surface et dans les masses d'eaux en présence, au moyen des outils ainsi combinés.

La quantification de la MOD peut être réalisée par la mesure des concentrations en COD. Ceci est effectué pour distinguer une production dans les eaux de surface de la dégradation à partir des eaux mésopélagiques. Néanmoins, les concentrations en COD ne donnent pas d'informations sur les propriétés ou la composition de la MOD. Les analyses quantitatives sont donc systématiquement associées à des analyses qualitatives spécifiques (caractérisation structurelle) et/ou semi-spécifiques (classification par familles de composés). Les techniques spécifiques (MS, RMN) sont de puissants outils d'identification des formules moléculaires et des groupements fonctionnels (fonctions chimiques) de la MOD. Ces méthodes nécessitent un traitement préalable (ultrafiltration, résine SPE) aux analyses. De ce fait, une partie de la MOD est perdue et le recouvrement analytique est imparfait. De par les grands volumes d'eau de mer nécessaire pour une collecte de matière suffisante, ces techniques ne sont pas facilement applicables pour des campagnes océanographiques où les budgets d'eaux sont restreints.

En alternative, une classification opérationnelle des composés organiques par le biais des propriétés optiques (fluorescence) ou chimiques (aromaticité, rapports C:N, capacité complexante humique) peut être menée pour une étude de la biogéochimie de la MOD océanique. Les descripteurs optiques sont des proxys essentiels dans l'étude de la qualité, l'identification des origines et des processus de transformations biologiques et

(photo)chimiques de la MOD. Néanmoins, les mesures optiques en elles-mêmes ne fournissent pas d'informations suffisamment robustes si elles ne sont pas associées à des analyses complémentaires. Les techniques semi-spécifiques, dont la CES, représentent des approches alternatives pour une différenciation relativement simple des fractions de la MOD en se basant sur la taille et la polarité.

Les objectifs de ce travail sont de mettre en avant l'utilisation de la CES à multi-détection pour une étude du continuum taille-réactivité et des propriétés chimiques du COD marin, sans extraction préalable et à partir de faibles volumes d'eau (2,5 mL). Cette technique est présentée comme une alternative à la méthode classique de dosage du carbone total dissous (TOC-V). Nous montrons que trois méthodes semi-spécifiques (CES, fluorescence, Ad-CSV) peuvent être combinées pour suivre les transformations chimiques de la MOD induites par différents processus biogéochimiques le long de la colonne d'eau océanique. Une telle approche permet de vérifier si les mesures effectuées convergent vers les mêmes résultats obtenus à partir des approches moléculaires de la littérature pour la caractérisation de la MOD marine. Un profil vertical d'une station unique (12 points) de la campagne TONGA GPpr14 a été sélectionné et détaillé pour cette entrée en matière. L'alternative représentée par la combinaison de méthodes semi-spécifiques variées, innovantes et complémentaires permet par la suite d'envisager la possibilité d'une mise en application à grande échelle.



Characterization of the vertical size distribution, composition and chemical properties of dissolved organic matter in the (ultra)oligotrophic Pacific Ocean through a multi-detection approach

P. Fourrier^a, G. Dulaquais^{a,*}, C. Guigue^b, P. Giamarchi^c, G. Sarthou^a, H. Whitby^d, R. Riso^a

^a Laboratoire des Sciences de l'Environnement Marin CNRS UMR 6539, Institut Universitaire Européen de la Mer, Université de Bretagne Occidentale, Place Nicolas Copernic, 29280 Plouzané, France

^b Aix-Marseille Univ., Université de Toulon, CNRS, IRD, MIO UM 110, Marseille, France

^c Laboratoire OPTIMAG, Université de Brest, 6 Av. Victor Le Gorgeu, 29285, Brest Cedex, France

^d Department of Earth, Ocean and Ecological Sciences, School of Environmental Sciences, University of Liverpool, Liverpool, UK

ARTICLE INFO

Keywords:

Dissolved organic matter (DOM)
Pacific Ocean
Humic substances (HS)
Size exclusion chromatography (SEC)

ABSTRACT

This work presents a multi-analytical approach for the characterization of marine dissolved organic matter (DOM). The determination of marine dissolved organic carbon (DOC) was performed by size exclusion chromatography (SEC) and validated using a certified reference material (CRM) as well as through an intercomparison exercise. Multi-detection SEC, fluorescence and electrochemical methods were used in order to describe the size distribution spectra, the composition and chemical properties of marine DOM, in the (ultra)oligotrophic West Tropical South Pacific Ocean (WTSP). In this work, we defined the state of degradation of DOC in the different size fractions, operationally defined by SEC. We estimated that on average 62% of DOC was of humic nature (0.5–10 kDa), of which ~9% was able to complex trace elements, such as iron (Fe). Our results tend to support that non-refractory DOC is of high molecular weight (HMW), nitrogen (N)-rich, aliphatic, and has a weak fluorescence quantum yield and an enhanced binding capacity for Fe. The ageing of marine DOM occurring within mesopelagic waters is mainly driven by microbial respiration and alters these chemical properties. Although our results are in agreement with a paradigm describing oceanic DOM biogeochemistry known as the size-reactivity continuum, 3 $\mu\text{molC L}^{-1}$ of very HMW (> 10 kDa) were still observed in a water mass mainly composed of Pacific Deep Waters. This persistence could be explained by a significant content (5%) of aromatic carbon that may protect HMW DOM from long term biodegradation.

1. Introduction

Marine dissolved organic matter (DOM) is a large pool of reduced carbon (Mackenzie, 1981), representing an inventory of similar magnitude to atmospheric carbon. DOM is a complex mixture of thousands of compounds (Gu et al., 1995; Stedmon et al., 2003), mainly small molecules, with an extraordinary diversity of composition (Zark et al., 2017), that results from both abiotic and biotic processes occurring throughout the ocean interior (Hansell et al., 2009).

The size-reactivity continuum provides a paradigm for describing the oceanic biogeochemistry of DOM (Amon and Benner, 1996; Benner and Amon, 2015). According to this model, the ageing of highly (microbially) bioavailable freshly produced matter of high molecular weight (HMW) induce the production of small, oxidized, nitrogen-depleted

compounds that are refractory to heterotrophic respiration. This process is thought to be the main pathway of recalcitrant DOM production, also called the microbial carbon pump (Hach et al., 2020; Jiao et al., 2010). The origin of the recalcitrance of DOM is still debated with on the one hand the dilution hypothesis (Arrieta et al., 2015) and on the other hand the molecular hypothesis (Shen and Benner, 2018) but can also result from a combination of both. The recent work of Shen and Benner (2020) tends to validate the fact that the molecular properties of DOM are the primary control on its microbial utilization in the ocean, highlighting the need to develop quantitative proxies of the chemical properties of DOM.

Quantification of DOM can be assessed by the determination of dissolved organic carbon (DOC) concentrations in order to identify the dominant process affecting the entire DOM pool (production vs.

* Corresponding author.

E-mail address: gabriel.dulaquais@univ-brest.fr (G. Dulaquais).

<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2021.104068>

Received 20 April 2021; Received in revised form 16 November 2021; Accepted 22 November 2021

Available online 14 December 2021

0304-4203/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

degradation) in the global ocean (Hansell et al., 2009). Nevertheless, the DOC concentration does not provide information on the nature of DOM and even less on its composition, therefore oceanic studies often combine DOC distributions to specific (structural characterization, Fig. S1) or semi-specific qualitative analyses (inferred classification, Fig. S1). Mass spectrometry and nuclear magnetic resonance (NMR) techniques are powerful tools to identify molecular formulae and chemical functions in DOM (Benner, 2003; Hertkorn et al., 2013; Kujawinski, 2011; Kujawinski et al., 2009; Mopper et al., 2007; Ogawa and Tanoue, 2003; Osterholz et al., 2021). However, these methods need a solid phase extraction (SPE) step prior to analysis and due to the partial extraction yields of the SPE cartridge. At least a third of bulk DOM is lost during this extraction procedure (Dittmar, 2008). Moreover, due to the large seawater volume required, these techniques are not easily applicable for oceanographic expeditions with restricted water budget, involving a large number of parameters. Therefore it is necessary to operationally classify organic compounds according to optical or chemical properties to study DOM biogeochemistry in the ocean. Optical properties of DOM help to identify biogeochemical processes occurring along the water column, and are used as proxies to study the quality (Coble, 2007; Fichot and Benner, 2011), to trace the origin (Fellman et al., 2010; Osburn et al., 2016), and also as indicators of the biological and (photo)chemical processing (Del Vecchio and Blough, 2002; Helms et al., 2013; Osburn et al., 2016) of DOM. However, optical measurements by themselves do not provide robust information on the composition of DOM and need to be combined with complementary analyses. This is supported by a recent critical review of fluorescent DOM revealing the ubiquitousness of fluorescence spectra that « are not tied to biogeochemical origin, but exist across a wide range of different environments » (Wünsch et al., 2019). Semi-specific methods and size exclusion chromatography (SEC) are alternative approaches making it possible to easily differentiate the classes of DOM according to their size and polarity (Amy and Her, 2004; Baghoth et al., 2008; Cornelissen et al., 2008; Dittmar and Kattner, 2003; Dulaquais et al., 2018b; Huber and Frimmel, 1994; Huber et al., 2011). No sample extraction or purification are necessary prior to measurements. Coupled with various detectors (carbon, UV, nitrogen), this type of analysis represents an alternative method to study the biogeochemistry of DOM at large scales (Fig. S1).

Progress in SEC combined with multiple-detection approaches has made it possible to operationally separate size fractions of DOM, to quantify their DOC content and to describe some of the chemical properties (Amy and Her, 2004; Dulaquais et al., 2018b; Huber et al., 2011). Among others, biopolymers (BP) correspond to a fraction of HMW (> 10 kDa) believed to be mostly constituted of extracellular polymeric substances, such as polysaccharides, proteinaceous material and amino sugars. SEC further permits an operational definition of humic substances (HS) of molecular weight ranging between 0.5 and 10 kDa based on their retention time (e.g. chemical affinity) on a polymethacrylate gel (Huber et al., 2011). Aquatic HS were historically divided into humic acids, which precipitate at $\text{pH} \leq 1$, and fulvic acids soluble at any pH. With SEC, the HS fraction encompasses humic and fulvic acids. According to the literature, HS are believed to derive from phospholipids (Kowalenko and McKercher, 1971; Stott and Martin, 1990) or produced during the photooxidation of triglycerides and fatty acids (Kieber et al., 1997), but the chemical structure of HS varies depending on their origin (Ertel et al., 1984; Dulaquais et al., 2018a). Recent experiments also proposed the dimerization of the amino acid tyrosine catalyzed by peroxidase as a possible pathway for HS production (Paerl et al., 2020). Carboxylic-rich alicyclic molecules (CRAM) may represent another significant fraction of operationally defined HS (Hedges et al., 1992). CRAM result from the decomposition of biomolecules derived from phytoplankton, exposed to microbial degradation in the ocean interior (Hertkorn et al., 2006) and could be important iron-binding ligands (Bundy et al., 2015). Part of the HS pool could also be formed during condensation reactions by intermolecular collisions of

compounds derived from the degradation of BP (Lehmann and Kleber, 2015; Ogawa and Tanoue, 2003). These condensations occur according to Maillard reactions, between carbohydrates and amino acids or proteins, to form melanoidins (Maillard, 1912). SEC also operationally defines fractions of LMW such as building blocks (BB, 0.3–0.5 kDa), LMW acids (<0.3 kDa, Huber et al., 2011), and LMW neutrals. These LMW fractions are thought to be derived from the fractions in the upper size range (Huber et al., 2011) in agreement with the size reactivity continuum. The BB fraction is supposed to correspond to degraded HS of LMW (Huber et al., 2011), the other two fractions contain, among others, mono-protonic organic acids, mono-oligosaccharides, alcohols, aldehydes, ketones and amino sugars (Amon and Benner, 1994; Huber et al., 2011).

Among the different chemical properties of DOM, the binding capacity for dissolved iron (dFe) is of particular interest. Indeed, it is a key element for marine life and DOM is well-known to enhance dFe solubility by organic complexation (Powell and Donat, 2001; Rue and Bruland, 1995, 1997; van den Berg, 1995; Wu and Luther III, 1995). Several dFe chelators have already been identified including siderophores, exopolysaccharides and humic-like ligands (Gledhill and Buck, 2012). Due to their relative refractory nature, humic-like ligands can be found in the deep ocean (Dulaquais et al., 2018a; Whitby et al., 2020a) and can thereby play an important role in the biogeochemistry of iron (Fe). Electrochemical methods are used to measure the concentrations of the electroactive humic-like substances in marine environments, which are thought to be the fraction of humic-like matter able to complex trace elements, such as Fe (eHS; Dulaquais et al., 2018a, 2020; Sukekava et al., 2018; Whitby and van den Berg, 2015). The quantification of eHS can be a complementary tool to track changes in the binding properties of DOM during its processing, with broader implications for our understanding of the interactions between DOM and trace elements.

In this work we propose a comprehensive view of marine DOM using multiple semi-specific analytical approaches. We present the size fractionation, the aromatic carbon content of DOM and its C:N composition along the entire water column in the oligotrophic gyre of the WTSP. It is commonly assumed that allochthonous DOM is higher in size and more aromatic than that of autochthonous origin. Aromaticity of DOM is one of the main indicators of sources and processes which influence DOM composition (Chen and Hur, 2015; McKnight et al., 2001). C:N elemental ratio of DOM is needed to determine its lability and the state of remineralization of its compounds. N-depleted DOM has been recognized as a typical feature of oligotrophic areas (Kähler and Koeve, 2001), and is further investigated in this manuscript. Samples were collected during the GEOTRACES TONGA (shallow hydroThermal sOurces of trace elemeNts: potential impacts on biological productivity and the bioloGicAl carbon pump, GEOTRACES GPpr14) and US-GP15 expeditions. We also studied the fluorescence properties of DOM and the electroactivity of humic-like substances. The latter analysis provided an estimation of the binding capacity of this humic carbon for dFe.

2. Material and methods

2.1. Sampling

Samples were collected during two cruises (Fig. 1a): TONGA (20° 24.431'S, 166° 35.675'W, GEOTRACES GPpr14 onboard the R/V *L'Atalante* in November 2019) and GEOTRACES US-GP15 (leg 2, 19° 59.99'S, 152° 00.01'W, onboard the R/V *Roger Revelle* in November 2018). During the TONGA cruise, sampling was carried out using a trace metal clean polyurethane powder-coated aluminum frame rosette (TMR) equipped with twenty-four 12 L Teflon-lined GO-FLO bottles (General Oceanics) and attached to a Kevlar® wire. Potential temperature (θ), salinity (S), and dissolved oxygen (O₂), were retrieved from the conductivity–temperature–depth (CTD) sensors (SBE9+) deployed on the TMR. The cleaning protocols of all the sampling equipment followed the guidelines of the GEOTRACES Cookbook (<http://www.geotraces.org>).

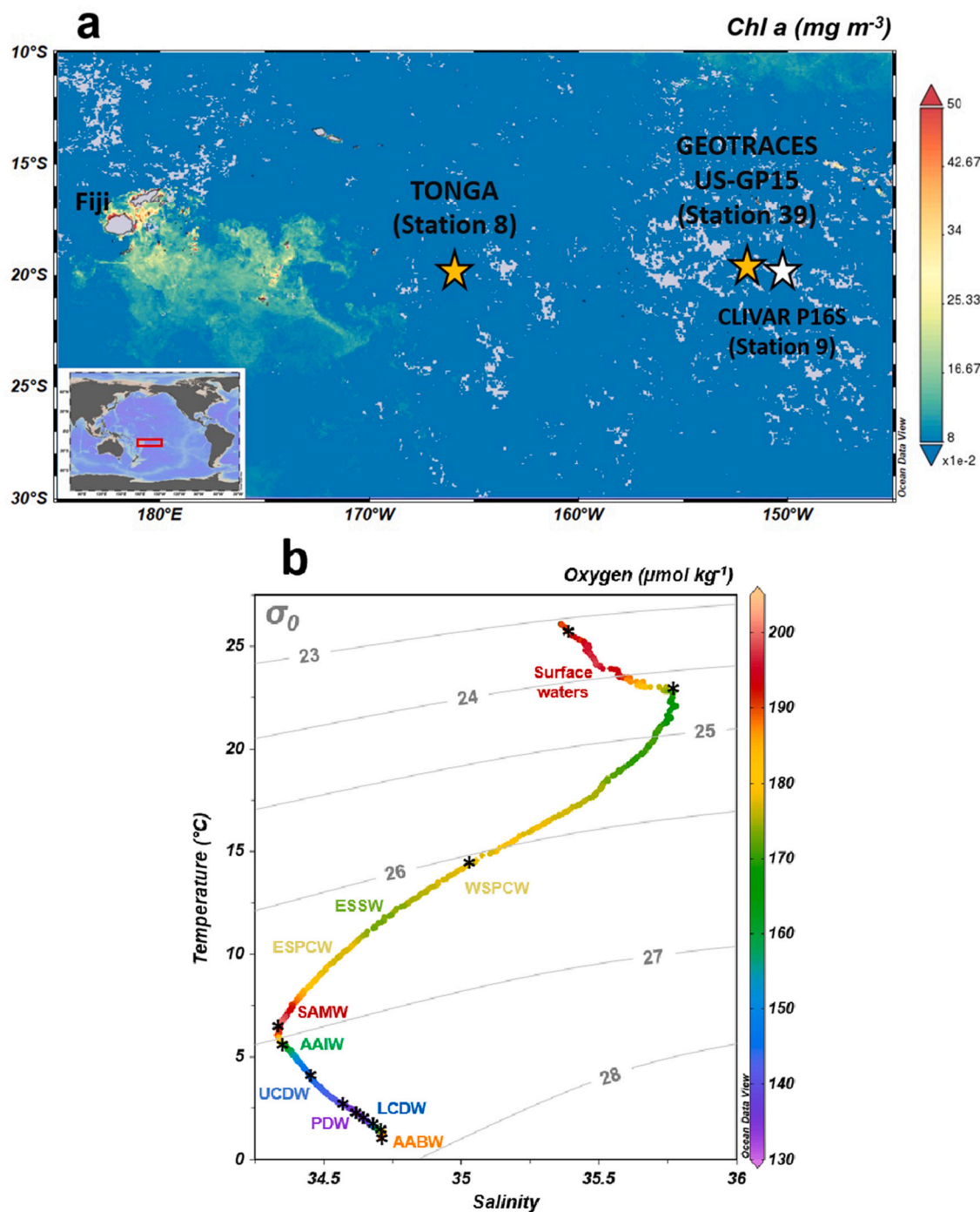


Fig. 1. (a) Time averaged map of chlorophyll *a* (mg m^{-3} ; 8-daily 4-km over 2019-11-09–2019-12-09) in the Western Tropical South Pacific Ocean (WTSP). Figure generated using Giovanni (giovanni.gsfc.nasa.gov). The two sampled sites of TONGA and GP-15 cruises are indicated (yellow stars), as well as the selected station from CLIVAR P16 for an intercomparison of dissolved organic carbon (DOC) concentrations (white star). (b) Temperature/salinity diagram of the study area with the colour gradation corresponding to dissolved oxygen (O_2) concentrations ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) at $20^\circ 24.431'\text{S}$, $166^\circ 35.675'\text{W}$ during the TONGA expedition. Grey lines indicate the isopycnal horizons (on the basis of potential density referenced to a pressure of 0 dbar). Water masses are indicated (see text for abbreviations). Asterisks (*) indicate the samples collected for Size Exclusion Chromatography (SEC) analyses. Figure generated using ODV software. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

org). After recovery, the TMR was directly transferred into a clean container equipped with a class 100 laminar flow hood. Samples were then taken from the filtrate of particulate samples (collected on acid cleaned polyethersulfone filters, $0.45 \mu\text{m}$ supor) and collected into acid cleaned and sample-rinsed HDPE 125 mL bottles. Immediately after collection, samples were double bagged and stored at -20°C until analysis in a shorebased laboratory. Samples from the GEOTRACES US-

GP15 expedition were collected using the Oceanographic Data Facility's (ODF, Scripps Institution of Oceanography) CTD rosette equipped with twelve 30 L Niskin bottles. Samples were filtered through $0.8/0.45 \mu\text{m}$ Acropak 500 filter cartridges and were stored in a -15°C freezer on board. Samples were returned frozen to Stanford University and stored at -20°C thereafter. Aliquots were subsampled in acid cleaned and ultrapure water rinsed 30 mL HDPE bottles at Stanford University within

a laminar flow hood (class 100) and sent to LEMAR (Plouzané, France) in a cooler with ice packs (travel duration of 2 days) and finally stored at -20°C until analysis. θ , S, and O_2 , were retrieved from the CTD sensors (SBE9+) calibrated with onboard salinity and dissolved oxygen measurements by the ODF group. Details on CTD data access from the TONGA and US-GP15 expeditions are provided in the acknowledgments section.

2.2. Reagents

All aqueous solutions and cleaning procedures used ultrapure water (resistivity $>18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, MilliQ Element, Millipore®). The mobile phase for SEC multi-detection was a phosphate buffer (pH 6.85), prepared by dissolving disodium phosphate (Na_2HPO_4 , 6 g, EMSURE®, 99.5%) and monopotassium phosphate (KH_2PO_4 , 10 g, EMSURE®, $>99.5\%$) in ultrapure water (4 L). The acid phase was prepared by adding orthophosphoric acid (H_3PO_4 , 16 mL, EMSURE®, 85%) to a solution of potassium persulfate ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 2 g, Alfa Aesar, Ward Hill MA, USA, 97%) in ultrapure water (4 L). Calibrations of the organic carbon detector (OCD) and the ultra-violet detector (UVD) were achieved by potassium hydrogen phthalate ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$, Alfa Aesar, 99.95–100.05%). The organic nitrogen detector (OND) calibration was done using urea standard solutions ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, Merck, Germany, $>99.5\%$). Calibrations were made in artificial seawater. The artificial seawater was prepared by dissolving sodium chloride (NaCl, 6.563 g, ChemaLab NV, Belgium, 99.8%), potassium chloride (KCl, 0.185 g, Merck, Germany, 99.999%), calcium chloride (CaCl_2 , 0.245 g, Prolabo, France, $>99.5\%$), magnesium chloride (MgCl_2 , 1.520 g, Merck, Germany, 99–101%), magnesium sulfate (MgSO_4 , 1.006 g, Sigma-Aldrich, USA, $\geq 99\%$), sodium bicarbonate (NaHCO_3 , 0.057 g, ChemaLab NV, Belgium, $>99.7\%$) in ultrapure water (250 mL). Artificial seawater was then UV irradiated for 2 h in order to remove all traces of organic contaminants. Fulvic (SRFA, 1S101F) and humic acids (SRHA, 1S101H) from the *Suwannee River* used to calibrate the molecular weights (MW) of the HS fraction were provided by the International Humic Substances Society (IHSS). The average molar masses for these fulvic (711 Da) and humic acids (1066 Da) were previously defined by Aiken et al. (1989). Deep seawater reference (DSR) samples were used to validate the DOC measurements and were provided by the Hansell research laboratory (batch 19, lot #03–19). Calibration solutions for Total Carbon Analyser (TOC-V) were prepared using $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ in ultrapure water. A solution of $4\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ quinine sulfate dihydrate (QS, Acros Organics, VWR Chemical, USA, $>99\%$) in 0.1 M sulfuric acid (H_2SO_4 , Fluka®, Sigma-Aldrich, Switzerland, $>95\%$) was used for standardization of fluorescence units. For electrochemical analysis, an acidic solution (hydrochloric acid, HCl, 0.01 M, Suprapur®, $>99\%$) of $1.24\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ iron (III) was prepared from a stock solution (1 g L^{-1} , VWR, Prolabo, France). The borate buffer (H_3BO_3 , 1 M, Suprapur®, Merck, Germany, 99.8%) was prepared in 0.4 M ammonium solution (NH_4OH , Ultrapure normatom, VWR Chemical, USA, 20–22%). The potassium bromate solution (BrO_3K , 0.3 M, VWR Chemical, USA, $\geq 99.8\%$) was prepared in ultrapure water. The SRFA (2S101F) standard stock solution (38.2 mg L^{-1}) was prepared in ultrapure water and was then saturated with Fe and equilibrated overnight before use. Exact concentration was determined by SEC analysis.

2.3. Analysis of marine DOM

2.3.1. Size exclusion chromatography (SEC)

The distributions of the different organic compound classes were performed by SEC coupled with an OCD, an OND and a UVD (DOC-Labor®, Karlsruhe, Germany) as previously described by Huber et al. (2011) for natural waters, and adapted for marine waters by Dulaquais et al. (2018b). Repeated analysis of DSR samples ($\text{DOC}_{\text{DSR}} = 43.2 \pm 1.7\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$; $n = 5$; consensus value of lot #10–18: $43\text{--}45\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$) ensures an accurate determination of DOC. The same method and

configuration were applied for our samples, but with injection volumes of 2.5 mL. This sample volume was selected to decrease the limits of detection (LOD, Table S1) and to avoid the condensation of DOM observed for injection volumes greater than 3 mL (Dulaquais et al., 2018b). Two chromatographic columns (250 mm $\times$ 20 mm, TSK HW-50S, 3000 theoretical plates, Tosoh, Japan) allows the separation of DOM into five fractions of organic compounds with an optimal resolution (Baghoth et al., 2008). These fractions were described in order of retention as BP ($>10\text{ kDa}$), HS (0.5–10 kDa), BB (0.3–0.5 kDa), LMW monoprotic acids and neutrals ($<0.3\text{ kDa}$, Huber et al., 2011). Their respective hypothetical composition are described in detail in Huber et al. (2011), Dulaquais et al. (2018b) and in Table S1. In this study, C:N ratios were determined in two operationally defined fractions (BP and HS) and the OND was calibrated using urea (instead of nitrate) standards in order to take into account the oxidation yield of organic nitrogen into nitrate. The percentage of aromatic carbon ($\%\text{C}_{\text{arom}}$) in an operationally defined given fraction was determined according to Riso et al. (2021). It is defined as the spectral absorption coefficient (SAC in m^{-1}) at 254 nm divided by the organic carbon concentration (OC, in gC m^{-3}) of the fraction, and then multiplied by a coefficient of 4.403 (in $\%\text{C}_{\text{arom}}\text{ gC m}^{-2}$). This coefficient was determined by the correlation between the $\%\text{C}_{\text{arom}}$ and SAC to [OC] ratio from NMR data determined for a suite of IHSS standards (Riso et al., 2021).

2.3.2. TOC-V analysis

During the TONGA expedition, samples for DOC analysis by TOC-V were taken from a classical rosette equipped with twenty-four 12 L Niskin bottles. The samples were filtered under low vacuum ($<50\text{ mmHg}$) through 25 mm glass fiber filters (porosity $\sim 0.7\text{ }\mu\text{m}$, GF/F Whatmann) and transferred into 10 mL glass ampoules. The filtrates were then acidified with $20\text{ }\mu\text{L}$ of H_2SO_4 (95%–98%, Sigma Aldrich), then the ampoules were flame sealed and stored at 4°C until the analysis. DOC concentrations were measured in two replicates on a TOC-V (Shimadzu, Kyoto, Japan) according to Sohrin and Sempéré (2005). The method consist of high temperature (680°C) platinum (Pt)-catalyzed oxidation coupled to non-dispersive infrared gas detection of carbon dioxide (CO_2). Before injection, the samples were bubbled for 2 min with CO_2 -free air to purge inorganic carbon. The accuracy and system blank of the instrument were determined by the analysis of certified water references (batch 19, lot #03–19, Hansell Laboratory, Miami, Florida, USA). The nominal precision of the analysis procedure was within 2%.

2.3.3. Fluorescence spectroscopy

Fluorescence analyses were performed on samples from the TONGA expedition. Excitation emission fluorescence matrices (EEM) were generated using a spectrofluorometer Cary Eclipse (Agilent®) equipped with a 150 W xenon excitation lamp. Optical measurements were performed in a 1 cm quartz cell. For each measurement, excitation and emission bandwidths were fixed at 5 nm. EEM were recorded with λ_{Ex} ranging from 200 to 450 nm with an interval of 5 nm between each spectrum, and λ_{Em} ranging from 280 to 510 nm. The scanning speed was set at 1200 nm min^{-1} . The nomenclature defined by Coble (1996) associates peaks B and T to proteinaceous tyrosine-like ($\lambda_{\text{Ex}} 225\text{--}275\text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} 300\text{--}320\text{ nm}$) and tryptophan-like ($\lambda_{\text{Ex}} 225\text{--}275\text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} 320\text{--}380\text{ nm}$) compounds respectively, and a peak M to marine humic-like substances ($\lambda_{\text{Ex}} 310\text{--}320\text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} 380\text{--}420\text{ nm}$) (Coble, 1996; Hudson et al., 2007; Parlanti et al., 2000). To take into account the daily variations of the spectrofluorometer sensitivity, EEM were normalized to the water Raman signal area. A blank correction was carried out by subtracting the mean EEM from ultrapure water samples. Fluorescence signals of EEM were converted into quinine sulfate units (QSU; 1 QSU = fluorescence of $1\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ of quinine sulfate in 0.1 M H_2SO_4 at $\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}} = 350/450\text{ nm}$). This was performed in order to compare our fluorescent measurements with previous studies since QSU is a widely used fluorescence unit. The LOD were defined as three times the standard

deviation of fluorescence intensity for each fluorophore according to the nomenclature defined by Coble (1996), and were 0.9 QSU for peak B (tyrosine-like), 0.7 QSU for peak T (tryptophan-like) and 0.1 QSU for peak M (humic-like). In this work, we mostly focus on three fluorescence intensity indexes. The fluorescence index (FI, λ_{Ex} 370 nm, λ_{Em} 450/500 nm; McKnight et al., 2001), the biological index (BIX, λ_{Ex} 310 nm, λ_{Em} 380/430 nm; Huguet et al., 2009) and the humification index (HIX, λ_{Ex} 255 nm, λ_{Em} 435–480/300–345 nm; Zsolnay et al., 1999) were calculated to trace the origin of marine DOM.

2.3.4. Analysis of electroactive humic-like substances (eHS)

The determination of eHS was performed on samples from the TONGA expedition. Analyses were performed by cathodic stripping voltammetry (CSV) using a polarographic Metrohm 663VA stand connected to a potentiostat/galvanostat (Autolab, Metrohm®), and to an interface (IME 663, Metrohm®). Data acquisition was done using the NOVA software (version 10.1). The method used in this study was initially developed by Laglera et al. (2007) and adapted by Sukekava et al. (2018). The method is based on the adsorption at pH 8 of an Fe-humic complex at the surface of a mercury drop electrode under oxidative potential (0 V vs Ag/AgCl) and its reduction during linear stripping of potentials (from 0 to -0.8 V vs Ag/AgCl). In the presence of 30 mmol L^{-1} bromate, the reduction of the Fe-humic complex provides a quantitative peak at -0.5 V (vs Ag/AgCl) with an intensity proportional to the concentration. In this study, the pH of samples was set to 8.00 ± 0.05 by the addition of a borate buffer (final concentration 10 mM) and adjusted by small additions of an ammonia solution. All eHS initially present in a sample were Fe-saturated by the addition of 20 mmol L^{-1} Fe in order to determine the total eHS concentration. After equilibration, aliquots (15 mL) of the sample were placed into 3 different teflon® vials (Saville®); among them two were spiked with a SRFA standard (2S101F; spiked of 50 and $100 \mu\text{g L}^{-1}$), and left for overnight equilibration. After equilibration, samples were placed into a Teflon® voltammetric cell and analyzed by linear sweep voltammetry after 180 s of nitrogen (N_2) purge (Alphagaz®, Air liquide) and a 90 s deposition step. Since there is no certified reference material (CRM) of marine HS, all the results are provided in equivalent SRFA per liter. The use of SRFA for the determination of oceanic eHS may induce bias due to possible differences in composition between SRFA batches purchased and to the origin of this material. SRFA come from freshwaters with a high DOM load while the marine environment is characterized by low DOM concentrations. Furthermore freshwater and marine HS have different composition, including binding capacity for iron, as previously shown (Dulaquais et al., 2018a; Esteves et al., 2009; Riso et al., 2021). Efforts should be conducted to develop a program for the production of a marine humic reference material. In absence of an oceanic reference material comparable to the DSR (for DOC) or SAFe (for dFe) samples, the use of this material permits the generation of intercomparable data between labs and studies. Actually this consensus material is easy to purchase and widely use by the scientific community (Bundy et al., 2015; Cabanes et al., 2020; Dulaquais et al., 2018a; Gao and Guéguen, 2018; Laglera et al., 2019; Riso et al., 2021; Slagter et al., 2019; Sukekava et al., 2018; Whitby et al., 2020a, 2020b). Errors were calculated based on statistical evaluation of a least squares linear fit to the data. The absence of quantitative signals in ultrapure water ensures no contamination all along the analytical process. Because no blank signal can be detected, the LOD was defined as three times the standard deviation of the lowest concentration measured ($23.2 \pm 3.0 \mu\text{g eq-SRFA L}^{-1}$) and was estimated to be $9 \mu\text{g eq-SRFA L}^{-1}$.

The four different analyses applied to the respective cruises and stations are presented in Table S2.

3. Results and discussion

3.1. Hydrography

The hydrography of the WTSP is described in detail by Fumenia et al. (2018), Wagener et al. (2018), Peters et al. (2018) and Villa-Alfageme et al. (2019). In this section we briefly describe the key features encountered. At the sampling locations, salinities ranged from 35.48 to 36.15 and temperatures from 23.6 to 27.1 °C in the upper 100 m. The oligotrophy of the domain was evidenced by the extremely low surface nutrient concentrations (Cutter et al., 2018; Guieu and Bonnet, 2019) and surface chlorophyll levels derived from satellite data (Fig. 1a; MODIS-Aqua MODISA simulations; data from giovanni.gsfc.nasa.gov). At both stations our shallowest sampling depth (25 m) can be considered in the mixed layer and thus representative of surface waters. The thermocline was deep (100–600 m) and was sampled at several depths (Fig. 1b). Along the thermocline, different watermasses were identified. The South Pacific Central Waters (SPCW) can be divided by their salinity into the Western (WSPCW) in the upper thermocline and the Eastern (ESPCW) component in the lower thermocline. Modified Equatorial Subsurface Waters (ESSW) may be identified between these two SPCW components. ESSW are known to be poorly oxygenated (Silva et al., 2009) and to have a similar density to SPCW (Sprintall and Tomczak, 1993; Wyrki, 1967). Thereby the low oxygen concentrations observed in the middle of the thermocline (Fig. 1b) were probably induced by an inclusion of ESSW in the SPCW. Below the thermocline, the intermediate waters (600–900 m) were mostly composed of a mix between Subantarctic Mode Waters (SAMW, $26.80 \leq \sigma_\theta \leq 27.06 \text{ kg m}^{-3}$, Hartin et al., 2011) and Antarctic Intermediate Waters (AAIW, $27.06 \leq \sigma_\theta \leq 27.40 \text{ kg m}^{-3}$, Hartin et al., 2011). Due to the overlap of their potential density, an exact distinction between these two watermasses remains difficult thus they are often considered as a single watermass in the subtropical area (Fumenia et al., 2018). These two watermasses have distinct origins; SAMW are formed by the mix of Antarctic surface waters with subtropical waters at the subantarctic zone, while AAIW originated from deep convection of the densest Antarctic surface waters at the polar front zone. These distinct locations of downwelling imprint the oxygen signature of these two watermasses, allowing us to distinguish SAMW from AAIW by the higher oxygen content of SAMW ($>200 \mu\text{mol kg}^{-1}$, Fig. 1b) according to McCartney (1979). In the deep sea (>1000 m) the two components (upper and lower) of the circumpolar deep waters (CDW) can be differentiated by their potential density ($\sigma_{\theta\text{UCDW}} = 27.59$, $\sigma_{\theta\text{LCDW}} = 27.79$; Peters et al., 2018; Fig. 1b). CDW are the largest water masses of the Southern Ocean and are a mix of AAIW, North Atlantic Deep Waters (NADW) and intermediate water masses from the Pacific Ocean. CDW spread northward in the South Pacific from the Southern Ocean, alongside with the Deep Western Boundary Current (DWBC) of the Pacific Ocean, which flows along the western edge of the Southern basin (Koshlyakov and Tarakanov, 1999). UCDW and LCDW were separated by a layer, centered at 2900 m, mainly composed of PDW ($\sigma_{\theta\text{PDW}} = 27.77$; Peters et al., 2018; Fig. 1b). This composite of PDW, UCDW and LCDW is transported northward at this location. In this work, this composite will be considered as the PDW. The most abyssal depths (>4900 m) were occupied by a composite of LCDW and of Antarctic Bottom Waters (AABW), formed in the Ross Sea. These waters spread northward, driven by Ekman transport and forced by seafloor topography (Tomczak and Godfrey, 2003).

3.2. Vertical distributions of fractions of dissolved organic marine compounds

3.2.1. DOC distribution

The distribution profiles of DOC concentrations (Fig. 2) of the four datasets showed a decrease from the surface to the deep waters. With the SEC method used for TONGA samples, the concentrations ranged from $73.4 \pm 2.2 \mu\text{molC L}^{-1}$ at 25 m depth to $37.4 \pm 1.1 \mu\text{molC L}^{-1}$ in the old

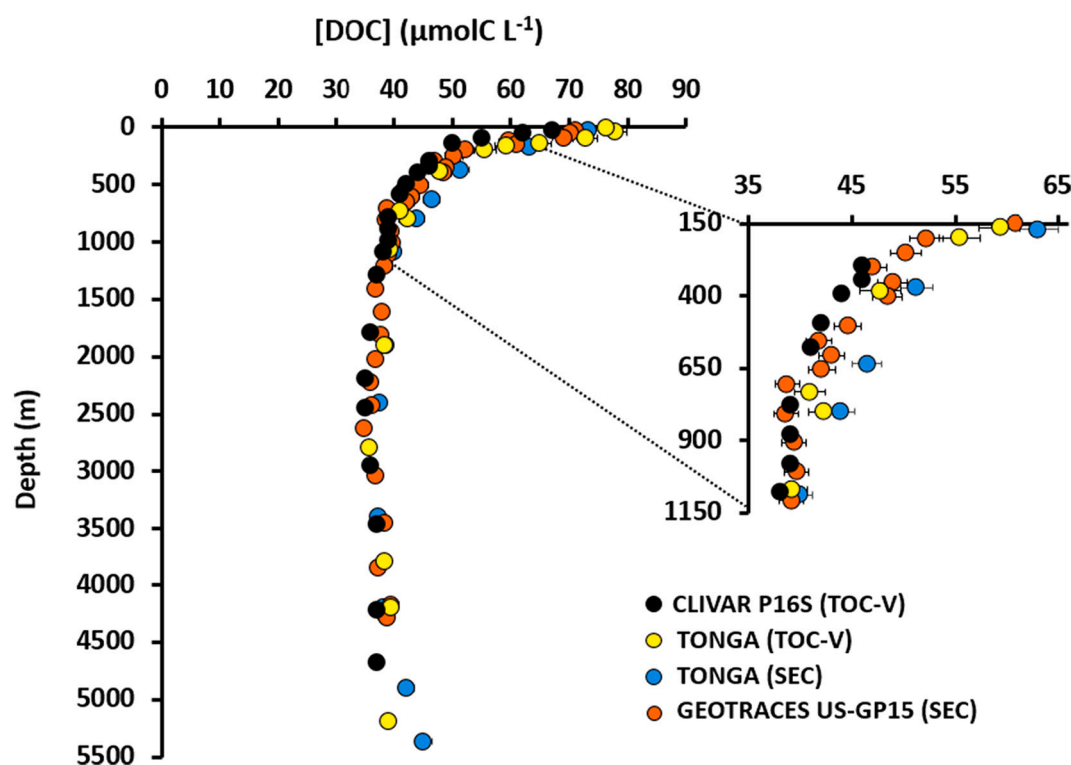


Fig. 2. Intercomparison of the DOC concentrations ($\mu\text{molC L}^{-1}$) of the TONGA expedition (GEOTRACES GPpr14) at $20^{\circ} 24.431'S$, $166^{\circ} 35.675'W$ measured by SEC (blue dots) and TOC-V (yellow dots). Data from the CLIVAR P16 cruise ($20^{\circ}S$, $150^{\circ}W$; Swan et al., 2009; dark dots) and from the GEOTRACES US-GP15 cruise ($19^{\circ} 59.99'S$, $152^{\circ} 00.01'W$) were also plotted (orange dots). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

PDW composite at 3400 m, reflecting DOM mineralization in the mesopelagic zone. Deeper, DOC increased again to reach $45.1 \pm 1.5 \mu\text{molC L}^{-1}$ at the deepest depth (5461 m). These concentrations were higher than the DOC signature of the AABW ($40.2 \pm 0.7 \mu\text{molC L}^{-1}$ in the deep Southern Ocean, Bercovici and Hansell, 2016) located at these depths and could indicate benthic inputs of DOM by diffusion from sediments as previously proposed by Lahajnar et al. (2005) in the deep Atlantic Ocean. To validate DOC measurements, an intercomparison was performed between the DOC concentrations measured by our SEC-OCD system and data acquired using the « classical » TOC-V method. Results are presented in Fig. 2 and the two datasets display similar vertical distribution and ranged of concentration for each depth interval. We further compared our measurements to the historic dataset from the P16 CLIVAR expedition at a station located at the same latitude but different longitude ($20^{\circ}S$, $150^{\circ}W$) and it showed a good agreement between the three datasets in surface and deep waters. Scatter plot of the paired datasets shows that all the data were close to the 1:1 line (Fig. S2) when uncertainties are considered. Good correlations of the linear regressions ($R^2 \geq 0.96$) and Spearman coefficients close to 1 (Fig. S2), both indicate the strong correlation between DOC concentrations determined by SEC and TOC-V. Together with the accurate determination of DOC in DSR samples, this statistical demonstrate that the SEC-OCD system has an excellent recovery of marine DOC and can be used for accurate quantitative DOC assessment in an open ocean environment. Small discrepancies (see insert Fig. 2), higher than uncertainties of the methods, were observed in the mode waters and could be explained by the hydrography. The θ -S diagram shows only small differences in the water composition between P16 and the two stations sampled (Fig. S3a) with mode waters being less haline at our locations than during the CLIVAR expedition. This difference of intermediate water composition between ~ 400 and ~ 700 m depth was however visible by the higher apparent oxygen utilization (AOU) during both the CLIVAR and GP15 expeditions compared to TONGA (Fig. S3b). The AOU represents the integrated

oxygen consumption by heterotrophic bacteria in the breakdown of organic matter and it is computed as the difference between the oxygen saturation concentration, which depends on thermohaline properties (Weiss, 1970) and the observed oxygen concentration. Thereby the slightly higher DOC concentration we observed during TONGA (Fig. 2) can be linked to a lower DOC mineralization state at these depths than during CLIVAR P16. These observations highlight the imprint of hydrography on DOC distribution.

3.2.2. Size class distribution and composition of DOM

The distribution of the different fractions composing DOM are presented in Figs. 3a and in Fig. S4 (for TONGA and US-GP15 cruises, respectively). Along the water column, HS had a quasi constant molecular weight (705 ± 20 Da) and was systematically the major fraction of DOC ($61.6 \pm 2.6\%$), with concentrations between 22.2 and $43.2 \mu\text{molC L}^{-1}$. LMW neutral compounds represented the second most abundant fraction, contributing on average to 17.3% of DOC, with an interval of concentration between 6.2 and $11.2 \mu\text{molC L}^{-1}$. The BB fraction accounts for an average of $9.7 \pm 1.3\%$ of DOC throughout the water column, with concentration varying between 3.3 and $6.5 \mu\text{molC L}^{-1}$. BP contributed to $6.7 \pm 1.6\%$ (2.0 – $8.0 \mu\text{molC L}^{-1}$) and the fraction containing LMW acids (1.1 – $4.5 \mu\text{molC L}^{-1}$) was the minor component of DOC contributing to only $\sim 4.7\%$.

Within all the different fractions, DOC concentrations decreased from surface to deep waters, but small variations in the partitioning were however observed. For instance, the contribution of the BP and of the LMW acids to DOC decreased from 25 m depth to the 2500–3000 m depth and at the same time the contribution of LMW neutrals increased. These variations can be interpreted as differences in the reactivity of the fractions. HMW compounds seem more labile and consumed more rapidly than small neutral compounds that accumulate with ageing of water masses. These observations are in agreement with the size reactivity continuum described by Benner and Amon (2015) and with the

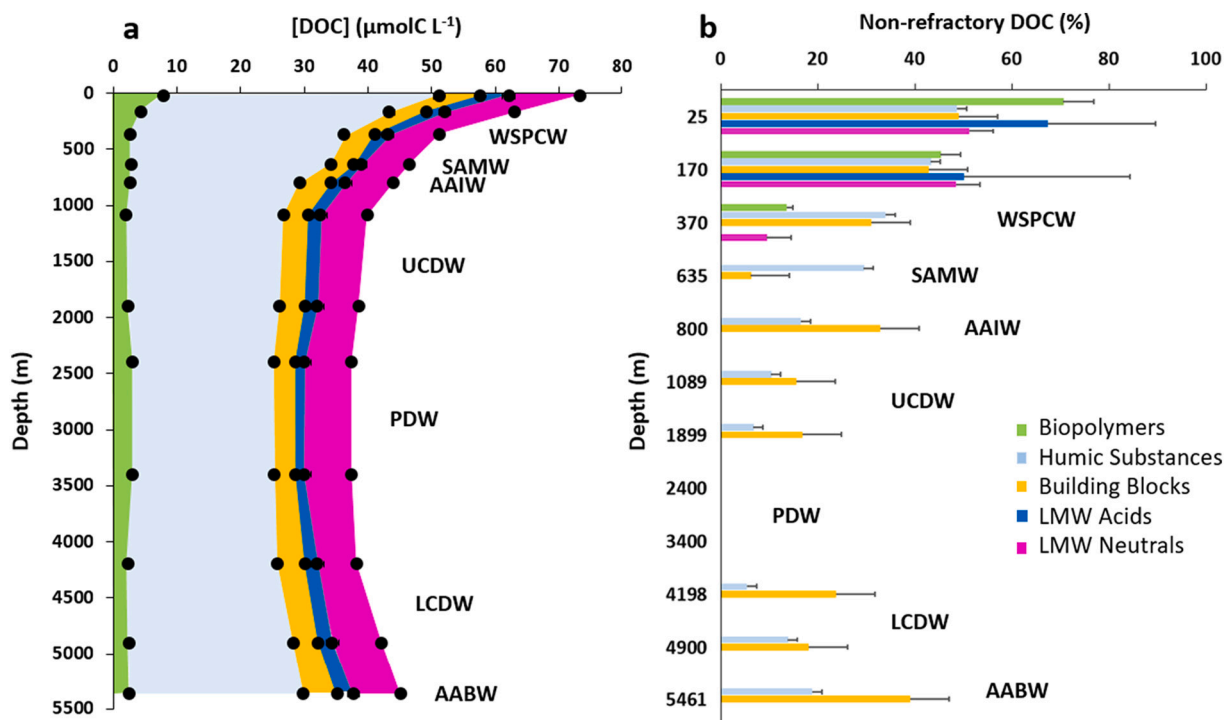


Fig. 3. (a) Vertical profiles of the DOC concentrations ($\mu\text{molC L}^{-1}$) in the five operational fractions defined by SEC. Non-visible error bars are covered by the symbols. (b) Percentage of non-refractory DOC calculated for each fraction (see text for explanation) as a function of depth (m). Depth of water masses are indicated (see text for abbreviations) at $20^{\circ} 24.431^{\circ}\text{S}$, $166^{\circ} 35.675^{\circ}\text{W}$ during the TONGA expedition (station 8).

recent study of [Zigah et al. \(2017\)](#) that reports the size partitioning of DOC along the water column from surface to 3500 m depth in the oligotrophic North Pacific Ocean (Station ALOHA). [Zigah et al. \(2017\)](#) estimated a contribution of HMW DOC (defined in their study as >1 kDa) to be between 23 and 35% while LMW hydrophobic compounds (defined in their study as <1 kDa) retained by SPE cartridge accounted for 45–52% of DOC and LMW hydrophilic compounds (non-retained by SPE cartridge) were estimated to account for 22–33% of DOC. Similar to our observations, [Zigah et al. \(2017\)](#) measured HMW DOM throughout the water column and found humic-like substances (called LMW hydrophobic compounds in their study) to be the main fraction composing DOC. The authors further described a distribution of LMW hydrophilic compounds as quasi-homogeneous with a slight enrichment in the surface. The distribution they described is in excellent agreement with those we observed for both LMW acids and neutrals that are LMW hydrophilic compounds. In our study, seawater samples were analyzed without any pre-processing of samples. The excellent agreement of the size-distribution between our study and [Zigah et al. \(2017\)](#) shows that our method allows describing the size distribution of marine DOC with 2.5 mL of sample and without any preliminary filtration and extraction.

3.2.3. DOC refractivity within fractions

At the latitude of sampling, the PDW has an age of over 1000 years (estimated using CLIVAR P16 inorganic $\Delta^{14}\text{C}$ at 21°S and ageing equation proposed by [Hawco et al., 2018](#)). It has been shown that the organic $\Delta^{14}\text{C}$ is even more depleted in the deep Pacific Ocean than the inorganic $\Delta^{14}\text{C}$ ([Zigah et al., 2017](#)). Thereby DOC can be considered as almost only composed of refractory DOC (RDOC) in this watermass. Due to its refractory nature, the distribution of RDOC is assumed to be conservative ([Ogawa and Tanoue, 2003](#)) and can therefore be considered homogeneous throughout the water column. As a result, the DOC concentrations measured for each fraction in the PDW composite can be used to define the contribution of non-RDOC in the different fractions at each depth ($[\text{non-RDOC}] = [\text{DOC}] - [\text{DOC}]_{\text{PDW}}$). Despite caveats implied by this assumption (e.g. possible photodegradation of RDOC in the upper

euphotic zone, [Polimene et al., 2018](#)) it provides a working hypothesis to investigate the chemical properties and reactivity of semi-labile and refractory compounds.

The contribution of non-RDOC for each fraction during the TONGA expedition was calculated for both stations throughout the water column ([Fig. 3b](#)) and showed a decrease from surface to the PDW composite depths (2400–3400 m). In surface waters more than 50% of DOC was non-refractory reaching up to 70% for the BP fractions. The decrease of non-RDOC with depth, down to the PDW composite, is observed for all fractions ([Fig. 3b](#)) and is in agreement with the lability paradigm. However some differences among the fractions were observed with non-RDOC being undetectable in the LMW acids, LMW neutrals and BP fractions below 400 m depth ([Fig. 3b](#)) while non-refractory HS, and BB were still depicted. These differences in the non-RDOC distributions are representative of variabilities in the reactivity of the fractions and can be interpreted as the existence of semi-refractory compounds in the BB and HS fractions that were not measured in the other fractions.

3.2.4. Aromatic carbon content of DOM

The aromaticity of DOC was determined for all fractions except for the fraction of LMW neutrals wherein no quantifiable aromatic signal was detected ([Fig. 4a](#)). In the oligotrophic WTSP, DOM was poorly aromatic with the percentage of aromatic carbon always below 5% in all fractions. In agreement with [Medeiros et al. \(2015\)](#) and [Osterholz et al. \(2021\)](#), our measurements showed surface samples of the Pacific Ocean with extremely low aromatic carbon content and the percentage of aromatic carbon increasing with depth in the upper 1000 m. The higher percentages were observed for the BP and BB fractions in the PDW (2500–3500 m). The maximum of aromaticity of BP and BB ($\sim 5\%$) is close to those observed for SPE-DOM in the Atlantic Ocean (grey area [Fig. 4a](#), $4.57\text{--}5.13\%C_{\text{arom}}$; [Hertkorn et al., 2013](#)) suggesting that the BP and BB are partly representative of the compounds retained on a SPE cartridge. According to the size-reactivity continuum, occurrence of BP should be limited in old water-masses. However, recent findings suggest that, among others, dissolved black carbon is likely an important

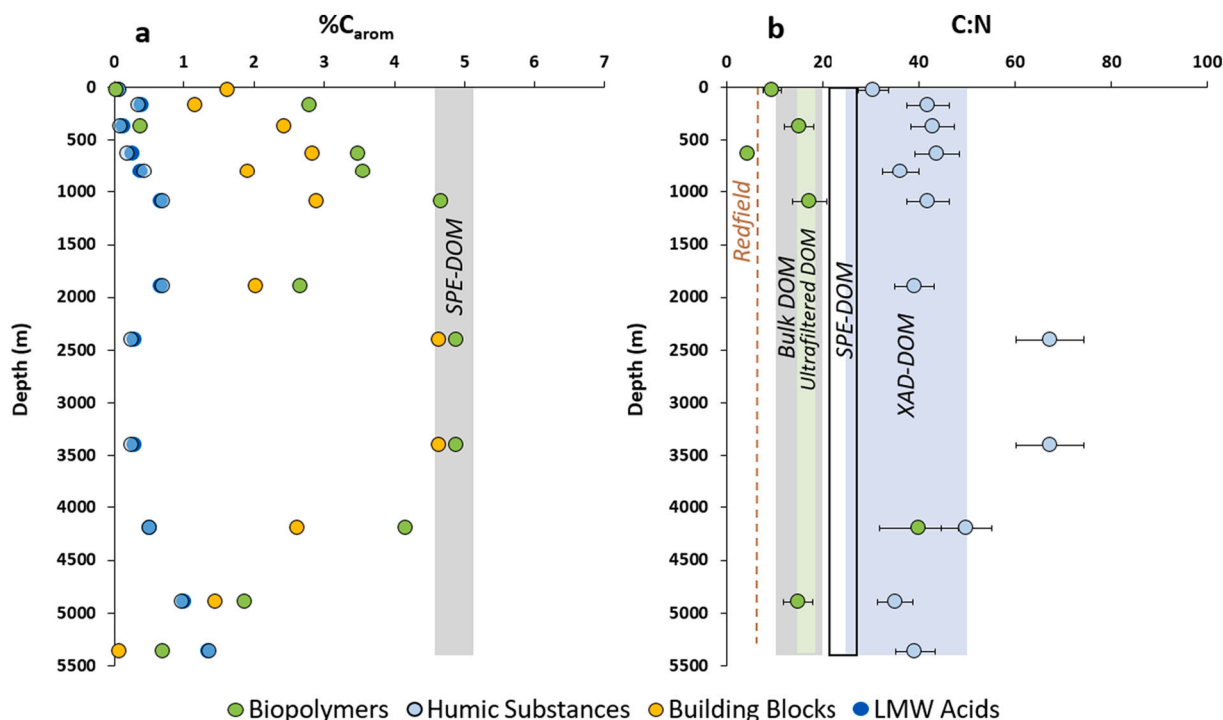


Fig. 4. (a) Percentage of aromatic carbon against depth (m) measured in four of the five fractions defined by SEC. Aromatic signal was undetectable in the low molecular weight (LMW) neutral fraction. Range of percentage of aromatic carbon in marine SPE-DOM from the Atlantic Ocean (Hertkorn et al., 2013) is also provided for comparison. (b) Elemental C:N ratios measured in the biopolymers (BP) and humic substances (HS) fractions along the water column at 20° 24.431'S, 166° 35.675'W during the TONGA expedition (station 8). Redfield ratio as well as the different ranges of marine C:N ratio in bulk, ultrafiltered, XAD-resin isolated DOM (Hessen and Tranvik, 2013) and SPE-DOM of the Central Pacific Ocean (Green et al., 2014) are provided. Non-visible error bars are covered by the symbols. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

fraction of refractory DOM (RDOM) in the ocean (Benner, 2003; Coppola and Druffel, 2016; Dittmar and Koch, 2006; Dittmar and Paeng, 2009; Nakane et al., 2017; Ziolkowski and Druffel, 2010). Black carbon are compounds with condensed rings, ultra-refractory to biodegradation (Dittmar, 2008; Marques et al., 2017; Nakane et al., 2017; Wagner et al., 2018) and can be found under HMW compounds in the deep Pacific Ocean (Ziolkowski and Druffel, 2010). The high percentage of aromatic carbon measured in the PDW for BP and BB possibly indicates the presence of black carbon of both HMW and LMW at these depths, explaining the persistence of these fractions in the PDW. Deeper, $\%C_{arom}$ decreases in the water masses containing non-RDOC. This feature suggests that the $\%C_{arom}$ increases with the refractory nature of BP and BB. The aromaticities of HS and LMW acids were significantly lower (0.1 to 1.4% of C_{arom}) than those of BP and BB. The extremely low aromatic carbon content of HS contrast with those measured in humic standards (e.g. SRFA_{2S101F} = 22% C_{arom} , IHSS) and in estuarine humic-like substances (Riso et al., 2021) confirming the difference in the chemical composition of terrestrial and marine HS, the latter being known to have extremely low aromaticity (Harvey et al., 1983; Hertkorn et al., 2006; Malcolm, 1990; Repeta et al., 2002). The near-zero values in aromatic content measured at the surface may result from a production of HS mainly aliphatics together with the UV-oxidation of their aromaticity (Corin et al., 1996; Miranda et al., 2020; Zhao et al., 2020). Then, the increase of $\%C_{arom}$ in the mesopelagic layer down to 2000 m can be interpreted as a condensation of HS during their biodegradation/transformation by bacteria into semi-refractory DOM. In the PDW, the $\%C_{arom}$ of refractory HS was extremely low (0.25%) and contrasted with the BP and BB fractions. This result possibly indicates that long term biogeochemical processes occurring in the abyssal waters alter the aromaticity of HS (aromatic rings and conjugated double bonds) formed in the mesopelagic layer. The percentage of C_{arom} increased again in the younger water masses (LCDW, AABW) found deeper and close to

sediments in line with the occurrence of HS with an advanced state of biodegradation that are a mix of semi-refractory and refractory HS (Fig. 3b).

BB are considered as by-products of HS since ultrasonication experiments were conducted on this DOC fraction (Huber et al., 2011). However, significant correlations were observed between the $\%C_{arom}$ of BP and BB ($R^2 = 0.54$; $r_s = 0.85$) and between HS and LMW acids ($R^2 = 0.99$; $r_s = 0.92$). For the two datasets tested, Spearman coefficients r_s close to 1, further suggesting links existing between these fractions. According to the size-reactivity continuum, small compounds are produced from the degradation of larger compounds. Based on the aromatic signature we measured in the fraction, we propose to reconsider the BB as by-products of the degradation of BP and LMW acids to be generated during the degradation of HS. This simple definition could then be used to monitor the state of DOM degradation by following a simple ratio (BP/BB or HS/LMW acids) at large scales. Distribution of the BP/BB ratio (data not shown) evidenced a global decrease from surface to deep in agreement with a gradual increase in the state of degradation of DOM with ageing of water masses. Based on our measurements, we suggest to no longer consider BB as byproducts of HS, as initially postulated in Gaid (2011), in open ocean studies. Overall the results of this study lead to similar conclusions to those obtained from the molecular approach of Osterholz et al. (2021) that shows a significant increase of the DOM degradation index from surface waters to the deep layers of the south east oligotrophic Pacific Ocean.

3.2.5. C:N elemental ratios in BP and HS

N-content of DOM is of interest to investigate the lability of DOM (Vallino et al., 1996). Due to the analytical challenge to measure these extremely low organic nitrogen concentrations studies reporting the C:N ratios of specific DOM compounds in the open ocean are still scarce. In this work we succeed to measure sub-micromolar organic nitrogen

concentrations in the HS and BP fractions and present the vertical distribution of their respective C:N ratios (Fig. 4b).

During the TONGA expedition, the mean C:N ratio in the HS fraction was relatively homogenous (44.7 ± 4.7 ; $n = 12$) with the exception of PDW samples wherein the C:N ratio was significantly higher (67.4 ± 7.1) and can be defined as the C:N ratio of refractory HS. In the shallowest sample (25 m depth) the C:N ratio of HS was 30.7 ± 3.2 . These values are higher than those measured in SPE DOM of the Pacific Ocean (21.3–27.6; Green et al., 2014) and lower than those of the Suwannee River IHSS standards (e.g. C:N SRFA_{2S101F} = 91.1; C:N SRHA_{1S101H} = 51.5; IHSS) except for the PDW samples. These values are however in agreement to the C:N ratios determined in marine HS isolated using XAD resins (Druffel et al., 1992; Hedges et al., 1992; Lara et al., 1993) including those measured in the open Pacific Ocean (e.g. 32–43, Meyers-Schulte & Hedges, 1986; Hedges et al., 1992). Vertical variations of the C:N values we measured indicate differences in the bioavailability of nitrogen and carbon in humic matter. Occurrence of a low C:N ratio (30.7 ± 3.2) at 25 m depth suggests two pools of humic-like substances, the refractory HS (high C:N) depleted in nitrogen and the non-refractory HS (low C:N), a N-rich organic matter. Non-refractory HS are possibly generated during the surface degradation of marine phytoplankton (N-rich) and its processing by marine bacteria (cellular lysis, microbial transformation). Culture experiments showing the formation of humic-like compounds (identified by absorbance and fluorescence) during phytoplankton degradation by bacteria (Osburn et al., 2019) support this pathway of production. The increase of the C:N elemental ratio with depth indicate a non-redfieldian mineralization of HS and suggests a preferential remineralization of organic nitrogen compared to organic carbon.

In the BP fraction, C:N ratios (Fig. 4b) varied between 4.5 (at 635 m) to 40.1 (at 4198 m). In the upper 1000 m depth, the C:N ratios of this fraction fall into the range reported for ultrafiltered DOM (HMW DOM; 15–18; Hessen and Tranvik, 2013) which is the definition of BP. In this fraction no organic nitrogen signal can be detected between 1899 m and 3400 m, indicating that refractory HMW compounds are totally nitrogen depleted in the deep Pacific Ocean. BP are mainly composed of proteinaceous material in surface water and with only 30% of refractory matter. They can be considered freshly produced and very labile. Absence of a nitrogen signal in the deep ocean evidences a total utilization of the nitrogen content in the BP fraction during remineralization.

Here again a preferential mineralization of nitrogen compared to carbon is observed, suggesting that BP is an important nitrogen reservoir for heterotrophic bacteria. Similar non-redfieldian stoichiometry during DOM mineralization has already been proposed and modeled (Aminot and Kérouel, 2004; Letscher and Moore, 2015; Osterholz et al., 2021). Our results confirm the preferential mineralization of nitrogen compared to carbon and suggest that the lability of organic compounds may be tightly linked to their nitrogen content.

3.3. Fluorescent properties of DOM

Fluorescence intensities of three different fluorophores (peaks T, B and M) were measured along the water column. Measured values largely exceed LOD (see Fig. S5), the intensities and the vertical distributions we report are in agreement with existing data for marine waters (Tedetti et al., 2011; Yamashita and Tanoue, 2004). Despite the flaws of fluorescence methods, such as the quenching effect (Chen et al., 2013; Poulin et al., 2014; Yamashita and Jaffé, 2008) and the ubiquity of some fluorophores (Wünsch et al., 2019), it can provide useful information on the transformation of DOM in the environment. In this section, we focus on the vertical distributions of fluorescent indices during the TONGA expedition. Three fluorescent indices (FI, BIX and HIX) were measured along the water column to further characterize DOM (Fig. 5). These indices were determined based on the works of McKnight et al. (2001), Huguet et al. (2009) and Zsolnay et al. (1999) respectively. FI is commonly used to track the DOM sources, in particular to distinguish microbially-derived ($FI > 1.9$) and terrestrially-derived DOM ($FI < 1.4$) in marine waters. Along the water column FI ranged between 0.2 (5461 m) and 7.0 (370 m). At 25 m and close to the bottom, values were below 1.4, indicating the existence of a DOM with a FI comparable to terrestrial material. A low FI close to the sediments may be conceivable however it is unusual in surface waters far away from terrestrial influence and without terrestrial eolian inputs (monitored using air mass backward trajectories from the ensemble Hysplit model, ready.noaa.gov/HYSPLIT.php). In absence of a clear terrestrial influence we relate the low surface FI value to photobleaching. Photobleaching of FI is not systematic for freshwater DOM (Helms et al., 2014) and, to our knowledge, has not been reported in marine environment. If proven to be true, the photobleaching of FI in marine waters have implications for the use of the low FI as a proxy of terrestrial DOM. A low FI in marine environment should

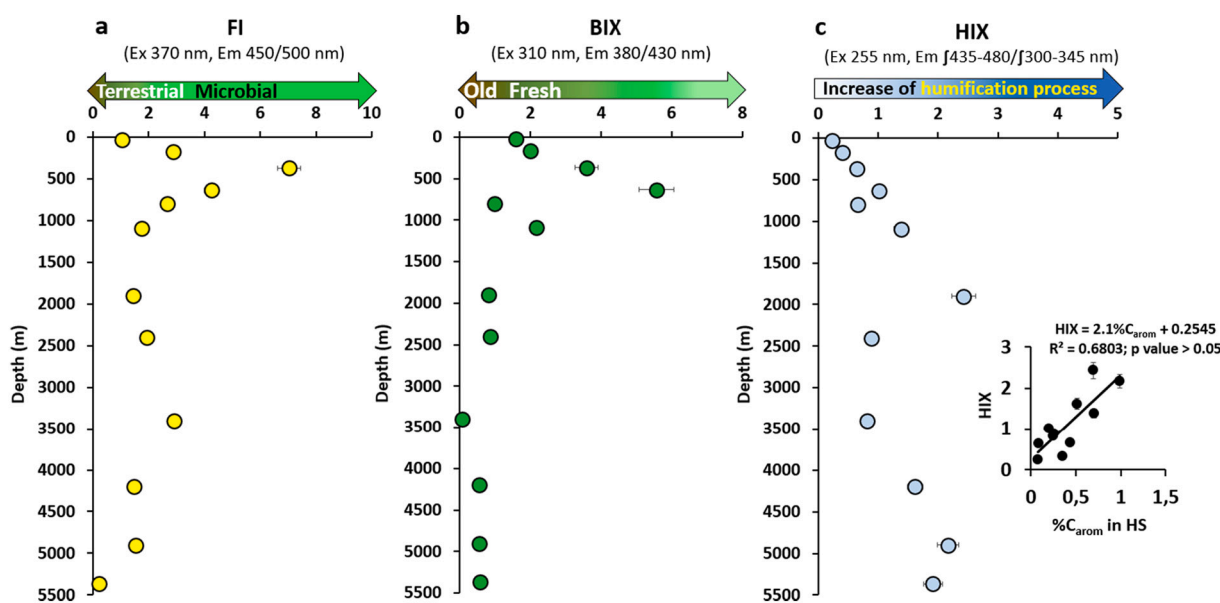


Fig. 5. Vertical profiles of (a) fluorescence index (FI); (b) biological index (BIX); (c) humification index (HIX) at 20° 24.431'S, 166° 35.675'W during the TONGA expedition (station 8). Nomenclature of index follows those defined by McKnight et al. (2001), Huguet et al. (2009) and Zsolnay et al. (1999) respectively. Insert in (c) shows the significant correlation (p value = 0.002) recorded between the HIX and the percentage of aromatic carbon in the SEC HS fraction (Fig. 4a).

not be systematically assimilated to a terrestrial influence, especially in environment receiving high solar irradiation (e.g. subtropical domains). Below the euphotic layer, the FI sharply increased in the mesopelagic waters to reach 7.0 ± 0.4 and remained high down to 1000 m depth. These high FI values suggest the production of microbially-derived DOM (Burdige et al., 2004; Coble, 1996) in this layer (100–1000 m). This increase of FI could be related to the mineralization of a sinking biomass, produced in the surface, as well as to a microbial transformation of the labile DOM derived from biomass degradation. The lower values of the FI in the deep sea (Fig. 5a) suggest little to no production of microbial DOM below 1089 m (with the exception of $FI = 2.9 \pm 0.1$ at 3400 m).

The distribution of BIX (Fig. 5b) corroborates FI results and provides an estimate of the freshness of DOM compounds. A BIX higher than 1 is representative of relatively young DOM, produced in situ, while a BIX below 0.6 indicates the occurrence of older DOM that may suffer from long term processing (e.g. biodegradation, photodegradation, Huguet et al., 2009). The BIX values measured ($0.02 \leq BIX \leq 5.57$) show that DOM can be considered relatively young from the surface down to 1089 m, confirming the production of DOM in this zone. Abyssal waters had $BIX < 1$ implying the presence of old DOM in the deep sea, in agreement with the high proportion of RDOM (Fig. 3b). Combining FI and BIX results as well as the distribution of non-RDOM allowed us to better characterize the dynamics of DOM processing in the mesopelagic waters. In the upper 600 m, the degradation of sinking biomass by heterotrophic bacteria produced young HS and BP that were non-refractory and N-rich (Fig. 3b). These new compounds represented a substantial percentage of DOM. Deeper, BB and LMW acids were newly produced (increase of non-refractory percentage) as a result of the degradation of the non-refractory BP and HS (Fig. 3b). This production of BB and LMW acids was observed in the zone (~ 300 –700 m) where FI and BIX were maximum. These observations suggest that BB and LMW acids could be proxies of microbial mineralization products.

HIX is another indirect proxy of the chemical properties of DOM, highlighting the degree of humification of organic matter in aquatic environments (Miranda et al., 2018; Zsolnay, 2003). HIX ranged from 0.24 at 25 m to 2.4 at 1899 m depth (Fig. 3c). HIX increased from the shallow waters (0.24 ± 0.02) to the deep sea ($HIX > 1$) with the exception of the PDW wherein relatively low HIX were measured ($HIX = 0.88 \pm 0.02$). Throughout the water column, HIX were on average much lower than values measured for vascular plants (1.15–4.33; Ohno et al., 2007), soils (> 8 ; Kalbitz et al., 2003), terrestrial aquatic humics from the IHSS (20–50; Birdwell and Engel, 2010) and estuarine and coastal DOM samples (~ 4 –16; Huguet et al., 2009). HIX measured in this work were in agreement with those of Chen et al. (2017) in the Arctic sector of the Pacific Ocean and we propose to define that a HIX below ~ 2.5 indicates a DOM of primarily marine origin. The very low HIX at 25 m depth (Fig. 5c) is in agreement with previous observations in the oligotrophic waters of the Indian Ocean (0.9 ± 0.4 ; Tedetti et al., 2011) and in the Mediterranean Sea (0.90 ± 0.35 at 5 m depth; Para et al., 2010). Low HIX in the surface can be related to the phenomenon of photobleaching. Solar irradiance is known to strongly decrease HIX of DOM in freshwater samples (Helms et al., 2014; Para et al., 2010) and a similar process was suggested for Mediterranean sea surface samples (Para et al., 2010). The longterm exposition of marine DOM to solar irradiance and subsequent fluorescence extinction is the most likely process explaining the low HIX we measured in the oligotrophic Pacific surface ocean. The increasing values of HIX with depth across the mesopelagic layer (Fig. 5c) suggest a humification of DOM. We relate it to the transformation of fresh organic matter into an oxidized fluorescent DOM by the microbial loop. A similar process was previously invoked to explain the increase of the humic-like fluorescence of DOM in this oceanic basin (Yamashita and Tanoue, 2008, 2009; Yamashita et al., 2010). According to Paerl et al. (2020), the production of humic-like fluorescent compounds can also be related to a dimerization of tyrosine catalyzed by peroxidase enzymes on a short timescale ($\sim$ hours). During microbial degradation of sinking biomass, this amino-acid may

be released and dimerized by ambient microbial peroxidase therefore increasing humic-like fluorescence in the mesopelagic waters. HIX often correlates with the aromaticity of organic matter, as observed in estuarine (Huguet et al., 2009) and soil (Segnini et al., 2010) samples as well as for humic reference materials (Ateia et al., 2017). The low HIX values we determined indicate that DOM was poorly aromatic (Birdwell and Engel, 2010) in agreement with the low aromatic carbon content we measured in the different fractions (Fig. 4a). Similar to previous works, we observed a significant correlation ($R^2 = 0.6803$; p value < 0.05) between HIX and $\%C_{arom}$ in the HS fraction (insert in Fig. 5c). This result demonstrates that the HS fraction operationally defined by SEC is well representative of the humic material. Such simultaneous increase of HIX and aromaticity has been observed during microbial degradation experiments of soil organic matter (Kalbitz et al., 2003). Moreover, there is recent evidence that HIX increases during the microbial degradation of phytoplankton biomass (Kinsey et al., 2018), indicating that microbial processing also controls the humification of DOM in marine systems. Low HIX in the older PDW are consistent with the low aromatic carbon content of HS (Fig. 5a) further suggesting an alteration of aromaticity with ageing of refractory humic matter. The increase of HIX in the deepest samples (Fig. 5c) is likely representative of the mixing between watermasses formed in different areas with DOM content of different ages and thus of different degrees of decomposition. Finally, the concomitant increase of humic-like fluorescence (e.g. peak M, Fig. S5 and HIX Fig. 5c) and decrease of humic-like carbon evidence a gain of fluorescence quantum yield by the humic material during its microbial processing in the mesopelagic waters. Fluorescence spectroscopy is thereby useful to identify the humification process but not to quantify the fraction of DOC related to humic matter in marine environments.

Our results show that fluorescence data are usable proxies for the study of DOM bioavailability when associated to quantitative DOM data ([DOC] and $\%C_{arom}$ in the isolated fractions). In this work, the use of this combination on field samples confirms experimental observations during heterotrophic bacteria incubations (Zheng et al., 2019). Microbial ageing of a relatively labile DOM, originating from oligotrophic phytoplankton, induces the consumption of a low aromatic DOM with a low humic-like fluorescent signature and its transformation to RDOM displaying a high humic-like fluorescence signature and enriched in aromatic carbon.

3.4. Iron binding properties of oceanic humic substances

We further characterized the chemical properties of HS in the WTSP by determining their electroactivity and thereby their complexing capacity for dFe. The concentrations of eHS ranged from 23.2 to 160.2 $\mu\text{g-eqSRFA L}^{-1}$ (Fig. 6a).

These concentrations are in agreement with those reported in other marine environments including the Pacific Ocean (Cabanes et al., 2020; Dulaquais et al., 2018a; Laglera et al., 2019; Whitby et al., 2020a). The vertical distribution of eHS displays the typical profile reported in these previous studies, with a surface enrichment and low concentrations in the deep sea. The surface enrichment can be related to a production of eHS during bacterial degradation of the biomass as previously demonstrated by Whitby et al. (2020a). High surface eHS concentrations and their decrease with depth in the mesopelagic layer suggest that the electroactivity of humic matter is a property affected by all the biogeochemical processes governing the distribution of HS (e.g. surface production, bacterial degradation). The deep sea concentrations of eHS were quite homogeneous ($50 \pm 12 \mu\text{g-eqSRFA L}^{-1}$) indicating a partial recalcitrance of the electroactivity to long term degradation. Conversion of eHS (in $\mu\text{g-eqSRFA L}^{-1}$) into Fe-binding ligands of humic type (L_{FeHS}) can be estimated using the binding capacity of the model humic-type ligand SRFA (IS101F) for dFe in seawater ($14.6 \pm 0.7 \text{ nmolFe mgSRFA}^{-1}$; Sukekava et al., 2018). A similar conversion is commonly used in the recent literature (Dulaquais et al., 2018a, 2020; Laglera et al., 2019; Whitby et al., 2020a). At this station we estimated L_{FeHS}

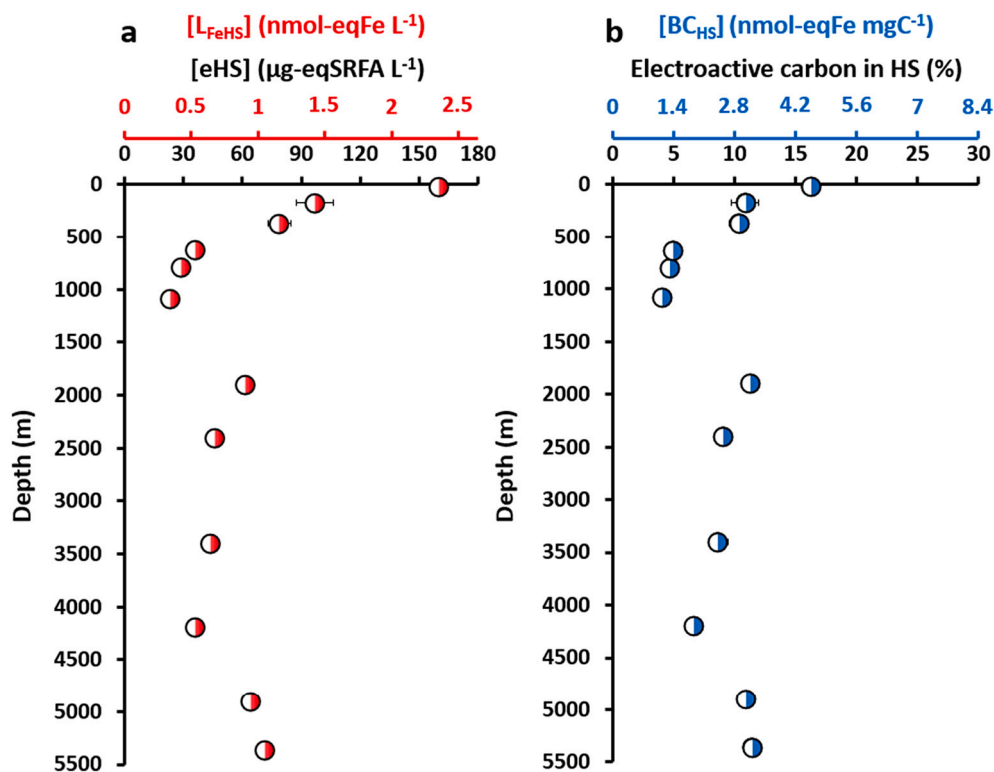


Fig. 6. Vertical distributions of the concentrations of (a) electroactive humic substances (eHS, expressed in $\mu\text{g-eqSRFA L}^{-1}$) and humic-type ligands (L_{FeHS}) expressed in nmol-eqFe L^{-1} (calculated following Dulaquais et al., 2018b and Sukekava et al., 2018); (b) the percentage of electroactive carbon in the HS fraction along with the binding capacity of humic carbon for iron (BC_{HS} expressed in $\text{nmol-eqFe mgC}^{-1}$) at 20° 24.431'S, 166° 35.675'W at the TONGA station.

values of between 0.3 and 2.4 nmol-eqFe L^{-1} . This interval fell into the range of Fe-binding ligand (L_{Fe}) concentrations previously measured in the south oligotrophic Pacific Ocean (0–4 nmol-eqFe L^{-1} ; Buck et al., 2018; Cabanes et al., 2020). This result demonstrates that part of L_{Fe} were of humic nature.

In the oligotrophic Pacific Ocean, dFe is extremely depleted in surface waters (≤ 0.1 nM, Buck et al., 2018; Cabanes et al., 2020; Guieu et al., 2018). The implication of L_{FeHS} in the stabilization of surface dFe can be considered limited due to the possible occurrence of very strong iron binding ligands in this layer (e.g. siderophores, Boiteau et al., 2016). In contrast, in the deep ocean (>1000 m) dFe exists at higher concentrations (>0.4 nM). At these depths, intermediate iron chelators dominate (called L_2 in Buck et al., 2018) and humic-type ligands are thought to be a major component of this class of ligand (Bundy et al., 2015), therefore the role of humics in the stabilization of dFe is probably enhanced in the deep Pacific Ocean. To monitor the modifications of the binding properties of HS along with biogeochemical processes we determined the contribution of eHS to the HS fraction defined by SEC and estimated the binding capacity for Fe of humic DOC (BC_{HS} , Fig. 6b). This calculation considers the carbon content of the SRFA standard used (52.44%) to normalize the concentrations expressed in $\mu\text{g eq-SRFA L}^{-1}$ into $\mu\text{gC L}^{-1}$ and assumes that all eHS elute in the HS fraction operationally defined by SEC (Riso et al., 2021). At this station the average contribution of eHS to the total HS carbon was $\sim 9.1 \pm 0.6\%$ (Fig. 6b). This contribution varied along the water column with a maximum at 25 m (16.2%) and a minimum at 1089 m (4.1%). The non-constant contribution of eHS to HS DOC implies a non-conservativity of the binding properties of HS during their biogeochemical processing.

The BC_{HS} were systematically below those of the SRFA standard ($BC_{SRFA} = 27.8 \pm 1.3 \text{ nmol-eqFe mgC}^{-1}$) indicating a lower BC of marine humic carbon compared to the terrigenous humic matter. BC_{HS} in the shallowest sample ($4.5 \pm 0.1 \text{ nmol-eqFe mgC}^{-1}$) was significantly higher than in the deep sea ($2.7 \pm 0.5 \text{ nmol-eqFe mgC}^{-1}$; $n = 6$). A large part of

HS in the upper 100 m depths was non-refractory (50%; Fig. 3b), thereby we deduce that the binding capacity for dFe of non-refractory HS is higher than that of refractory HS. The decrease of the BC_{HS} from surface to 1089 m and the strong decrease of the contribution of eHS to humic DOC in the mesopelagic waters (Fig. 6b) indicate an alteration of the Fe-binding properties during the microbial mineralization of HS DOC. Statistical analysis of the data did not reveal significant correlations between BC_{HS} , $\%C_{arom}$ nor the C:N elemental ratio of HS. This result suggests that Fe-binding moieties of marine HS are aliphatic and that the N-containing functional groups may not be involved in the formation of the Fe-humic complex in the marine environment. Based on these results, we suspect carboxylates to be the main chemical functional group involved in the Fe-binding properties of oceanic HS. Carboxylates are of intermediate strength (Bundy et al., 2015) compared to N-containing (strong, Gledhill and Buck, 2012; Rue and Bruland, 1995) and aromatic/phenolic (weak, González et al., 2019) moieties for Fe complexation. The correlation between Fe-binding HS and CRAM in estuarine samples (Bundy et al., 2015) and the observations of humic type ligands falling into the intermediate class of Fe chelators (Buck et al., 2018; Bundy et al., 2015) both support this hypothesis. The decrease of BC_{HS} in the mesopelagic waters can be interpreted as a decrease of the abundance of carboxylates with HS during microbial transformation. This latter hypothesis is supported by the long-term experimental study (1 year) on the degradation of a large size spectra of DOM (108–7410 Da) by marine bacteria from Daoud and Tremblay (2019). Their study showed a substantial decrease of carboxylate abundance in seawater DOM that suffered from microbial degradation compared to the control sample. There is currently no NMR data on oceanic HS samples to confirm this and the acquisition of such data along a full water column in the future would allow for the testing of this hypothesis.

Our results and interpretations of the complexation of dFe by humic matter contrast with terrestrial HS. For terrestrial HS, the binding capacity for dFe is thought to be linked to their aromaticity (Kikuchi et al.,

2017) as it is observed in the two most used humic type standards SRFA (%C_{arom} = 24%; BC_{SRFA 1S101F} = 14.6 nmolFe mgSRFA⁻¹; Sukekava et al., 2018) and SRHA (%C_{arom} = 37%; BC_{SRHA 1S101H} = 31–32 nmolFe mgSRHA⁻¹; Abualhaija and van den Berg, 2014; Laglera and van den Berg, 2009). This difference further denotes the uniqueness of marine HS compared to terrestrial humic matter, as previously discussed by Malcolm (1990) in terms of chemical properties. We note that our results also contrast with Whitby et al. (2020b) where it was hypothesised that the Fe-binding capacities increased with depth due to higher HS aromaticity. In their study the higher Fe-binding capacities of HS in deep waters of the North Atlantic could be a result of a high fraction of terrestrial HS, in part derived from the subduction of humic-rich Arctic waters, which have been shown to have particularly high Fe-HS stability constants (Laglera et al., 2019). Lignin, an unambiguous molecular tracer for terrestrial DOC, is also higher in the Atlantic Ocean than in the Pacific Ocean (Hernes and Benner, 2002, 2006; Opsahl and Benner, 1997). This suggests that the contribution of HS from terrestrial vs. marine sources could result in differences in Fe-complexing behaviour between oceanic regions.

4. Conclusions

This work presents the opportunity provided by multi-detection SEC to study the size-reactivity continuum and the chemical properties of oceanic DOC without any prior extraction. This method has an excellent recovery of DOC and requires only a small sample volume (2.5 mL).

We used a combination of three semi-specific methods (SEC, fluorescence, CSV) to study DOM chemical modifications induced by biogeochemical processes along the water column of the oligotrophic Pacific Ocean. We identified N-contents of the BP and HS fractions as pools of bioavailable nitrogen. Our results also suggest the condensation, the decrease in N-content, the increase of quantum yield of fluorescence and a loss of complexing capacity for dFe of HS during microbial degradation of DOM. Marine HS seem to be produced in surface waters during biomass degradation. HS are initially non-refractory, nevertheless their ageing induces their transformation into refractory DOM. This process was identified to occur in two steps. First the microbial transformation in the mesopelagic waters increases their aromaticity and their fluorescence, secondly, long term (>centuries) processing alters their aromatic content making marine HS more aliphatic. All these changes in the chemical properties could alter and gradually degrade the newly produced labile DOM into RDOM trapped in the deep ocean. This work provides insights to reconcile the quantitative (loss of matter) and qualitative (increase of fluorescence) views in humic oceanic biogeochemistry.

Results of this work and the conclusions drawn are consistent with studies that used molecular approaches to characterize fate of DOM in field samples (Osterholz et al., 2021) and in bacterial incubation experiments (Lian et al., 2021; Zheng et al., 2019). A larger scale study and the use of a molecular approach to each DOM fraction isolated in this work would confirm the main hypotheses.

Declaration of Competing Interest

None.

Acknowledgments

This work is part of the BioDOMPO project (PI. Gabriel Dulaquais), funded by the French National program LEFE (Les enveloppes Fluides et l'Environnement) Cyber of the CNRS and ISblue (www.isblue.fr). This work is part of the TONGA project (ANR-18-CE1-0016, CNRS, IRD, Ifremer). The PhD grant of Pierre Fourier was funded by ISblue and région Bretagne. This work was conducted in the framework of the GEOTRACES program.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2021.104068>.

References

- Abualhaija, M.M., van den Berg, C.M., 2014. Chemical speciation of iron in seawater using catalytic cathodic stripping voltammetry with ligand competition against salicylaldehyde. *Mar. Chem.* 164, 60–74. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.06.005>.
- Aiken, G.R., Brown, P.A., Noyes, T.I., Pinckney, D.J., 1989. Molecular size and weight of fulvic and humic acids from the Suwannee River. *Humic Substances in the Suwannee River, Georgia. Interact. Proper. Proposed Struct.* 87–557.
- Aminot, A., Kérouel, R., 2004. Dissolved organic carbon, nitrogen and phosphorus in the NE Atlantic and the NW Mediterranean with particular reference to non-refractory fractions and degradation. *Deep-Sea Res. I Oceanogr. Res. Pap.* 51 (12), 1975–1999. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2004.07.016>.
- Amon, R.M., Benner, R., 1994. Rapid cycling of high-molecular-weight dissolved organic matter in the ocean. *Nature* 369 (6481), 549–552. <https://doi.org/10.1038/369549a0>.
- Amon, R.M., Benner, R., 1996. Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.* 41 (1), 41–51. <https://doi.org/10.4319/lo.1996.41.1.0041>.
- Amy, G., Her, N., 2004. Size exclusion chromatography (SEC) with multiple detectors: a powerful tool in treatment process selection and performance monitoring. *Water Sci. Technol. Water Supply* 4 (4), 19–24. <https://doi.org/10.2166/ws.2004.0056>.
- Arrieta, J.M., Mayol, E., Hansman, R.L., Herndl, G.J., Dittmar, T., Duarte, C.M., 2015. Dilution limits dissolved organic carbon utilization in the deep ocean. *Science* 348 (6232), 331–333. <https://doi.org/10.1126/science.1258955>.
- Ateia, M., Ran, J., Fujii, M., Yoshimura, C., 2017. The relationship between molecular composition and fluorescence properties of humic substances. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 14 (4), 867–880. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1214-x>.
- Bagtho, S.A., Maeng, S.K., Rodriguez, S.S., Ronteltap, M., Sharma, S., Kennedy, M., Amy, G.L., 2008. An urban water cycle perspective of natural organic matter (NOM): NOM in drinking water, wastewater effluent, storm water, and seawater. *Water Sci. Technol. Water Supply* 8 (6), 701–707. <https://doi.org/10.2166/ws.2008.146>.
- Benner, R., 2003. Molecular indicators of the bioavailability of dissolved organic matter. In: *Aquatic Ecosystems*. Academic Press, pp. 121–137. <https://doi.org/10.1016/B978-01256371-3/50006-8>.
- Benner, R., Amon, R.M., 2015. The size-reactivity continuum of major bioelements in the ocean. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 7, 185–205. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-010213-135126>.
- Bercovich, S.K., Hansell, D.A., 2016. Dissolved organic carbon in the deep Southern Ocean: local versus distant controls. *Glob. Biogeochem. Cycles* 30 (2), 350–360. <https://doi.org/10.1002/2015GB005252>.
- van den Berg, C.M., 1995. Evidence for organic complexation of iron in seawater. *Mar. Chem.* 50 (1–4), 139–157. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00032-M](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00032-M).
- Birdwell, J.E., Engel, A.S., 2010. Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV–vis absorbance and fluorescence spectroscopy. *Org. Geochem.* 41 (3), 270–280. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.11.002>.
- Boiteau, R.M., Mende, D.R., Hawco, N.J., McIlvin, M.R., Fitzsimmons, J.N., Saito, M.A., Repeta, D.J., 2016. Siderophore-based microbial adaptations to iron scarcity across the eastern Pacific Ocean. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 113 (50), 14237–14242. <https://doi.org/10.1073/pnas.1608594113>.
- Buck, K.N., Sedwick, P.N., Sohst, B., Carlson, C.A., 2018. Organic complexation of iron in the eastern tropical South Pacific: results from US GEOTRACES eastern Pacific zonal transect (GEOTRACES cruise GP16). *Mar. Chem.* 201, 229–241. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.11.007>.
- Bundy, R.M., Abdulla, H.A., Hatcher, P.G., Biller, D.V., Buck, K.N., Barbeau, K.A., 2015. Iron-binding ligands and humic substances in the San Francisco Bay estuary and estuarine-influenced shelf regions of coastal California. *Mar. Chem.* 173, 183–194. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.11.005>.
- Burdige, D.J., Kline, S.W., Chen, W., 2004. Fluorescent dissolved organic matter in marine sediment pore waters. *Mar. Chem.* 89 (1–4), 289–311. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.02.015>.
- Cabanes, D.J., Norman, L., Bowie, A.R., Strmečki, S., Hassler, C.S., 2020. Electrochemical evaluation of iron-binding ligands along the Australian GEOTRACES southwestern Pacific section (GP13). *Mar. Chem.* 219, 103736. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2019.103736>.
- Chen, M., Hur, J., 2015. Pre-treatments, characteristics, and biogeochemical dynamics of dissolved organic matter in sediments: A review. *Water Res.* 79, 10–25. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.018>.
- Chen, M., Nam, S.I., Kim, J.H., Kwon, Y.J., Hong, S., Jung, J., Hur, J., 2017. High abundance of protein-like fluorescence in the Amerasian Basin of Arctic Ocean: potential implication of a fall phytoplankton bloom. *Sci. Total Environ.* 599, 355–363. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.233>.
- Chen, W.B., Smith, D.S., Guéguen, C., 2013. Influence of water chemistry and dissolved organic matter (DOM) molecular size on copper and mercury binding determined by multiresponse fluorescence quenching. *Chemosphere* 92 (4), 351–359. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.075>.
- Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.* 51 (4), 325–346. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00062-3](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00062-3).

- Coble, P.G., 2007. Marine optical biogeochemistry: the chemistry of ocean color. *Chem. Rev.* 107 (2), 402–418. <https://doi.org/10.1021/cr050350>.
- Coppola, A.I., Druffel, E.R., 2016. Cycling of black carbon in the ocean. *Geophys. Res. Lett.* 43 (9), 4477–4482. <https://doi.org/10.1002/2016GL068574>.
- Corin, N., Backlund, P., Kulovaara, M., 1996. Degradation products formed during UV-irradiation of humic waters. *Chemosphere* 33 (2), 245–255. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(96\)00167-1](https://doi.org/10.1016/0045-6535(96)00167-1).
- Cornelissen, E.R., Moreau, N., Siegers, W.G., Abrahamse, A.J., Rietveld, L.C., Grefte, A., Wessels, L.P., 2008. Selection of anionic exchange resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions. *Water Res.* 42 (1–2), 413–423. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.033>.
- Cutter, G.A., Scientists, C.C., Casciotti, K.L., Lam, P.J., 2018. US GEOTRACES Pacific Meridional Transect–GP15 Cruise Report.
- Daoud, A.B.A., Tremblay, L., 2019. HPLC-SEC-FTIR characterization of the dissolved organic matter produced by the microbial carbon pump. *Mar. Chem.* 215, 103668. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2019.103668>.
- Del Vecchio, R., Blough, N.V., 2002. Photobleaching of chromophoric dissolved organic matter in natural waters: kinetics and modeling. *Mar. Chem.* 78 (4), 231–253. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(02\)00036-1](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(02)00036-1).
- Dittmar, T., Koch, B., Hertkorn, N., Kattner, G., 2008. A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater. *Limnol. Oceanogr. Methods* 6 (6), 230–235. <https://doi.org/10.4319/lom.2008.6.230>.
- Dittmar, T., Kattner, G., 2003. The biogeochemistry of the river and shelf ecosystem of the Arctic Ocean: a review. *Mar. Chem.* 83 (3–4), 103–120. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(03\)00105-1](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00105-1).
- Dittmar, T., Koch, B.P., 2006. Thermogenic organic matter dissolved in the abyssal ocean. *Mar. Chem.* 102 (3–4), 208–217. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2006.04.003>.
- Dittmar, T., Paeng, J., 2009. A heat-induced molecular signature in marine dissolved organic matter. *Nat. Geosci.* 2 (3), 175–179. <https://doi.org/10.1038/ngeo440>.
- Druffel, E.R., Williams, P.M., Bauer, J.E., Ertel, J.R., 1992. Cycling of dissolved and particulate organic matter in the open ocean. *J. Geophys. Res. Oceans* 97 (C10), 15639–15659. <https://doi.org/10.1029/92JC01511>.
- Dulaquais, G., Waeles, M., Gerringa, L.J., Middag, R., Rijkenberg, M.J., Riso, R., 2018a. The biogeochemistry of electroactive humic substances and its connection to iron chemistry in the north East Atlantic and the Western Mediterranean Sea. *J. Geophys. Res. Oceans* 123 (8), 5481–5499. <https://doi.org/10.1029/2018JC014211>.
- Dulaquais, G., Breitenstein, J., Waeles, M., Marsac, R., Riso, R., 2018b. Measuring dissolved organic matter in estuarine and marine waters: size-exclusion chromatography with various detection methods. *Environ. Chem.* 15 (7), 436–449. <https://doi.org/10.1071/EN18108>.
- Dulaquais, G., Waeles, M., Breitenstein, J., Knoery, J., Riso, R., 2020. Links between size fractionation, chemical speciation of dissolved copper and chemical speciation of dissolved organic matter in the Loire estuary. *Environ. Chem.* 17 (5), 385–399. <https://doi.org/10.1071/EN19137>.
- Ertel, J.R., Hedges, J.I., Perdue, E.M., 1984. Lignin signature of aquatic humic substances. *Science* 223 (4635), 485–487. <https://doi.org/10.1126/science.223.4635.485>.
- Esteves, V.I., Otero, M., Duarte, A.C., 2009. Comparative characterization of humic substances from the open ocean, estuarine water and fresh water. *Org. Geochem.* 40 (9), 942–950. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.06.006>.
- Fellman, J.B., Hood, E., Spencer, R.G., 2010. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: a review. *Limnol. Oceanogr.* 55 (6), 2452–2462. <https://doi.org/10.4319/lo.2010.55.6.2452>.
- Ficht, C.G., Benner, R., 2011. A novel method to estimate DOC concentrations from CDOM absorption coefficients in coastal waters. *Geophys. Res. Lett.* 38 (3) <https://doi.org/10.1029/2010GL046152>.
- Fumenia, A., Moutin, T., Bonnet, S., Benavides, M., Petrenko, A., Helias Nunige, S., Maes, C., 2018. Excess nitrogen as a marker of intense dinitrogen fixation in the Western tropical South Pacific Ocean: impact on the thermocline waters of the South Pacific. *Biogeosci. Discuss.* 1–33 <https://doi.org/10.5194/bg-2017-557>.
- Gaid, K., 2011. A large review of pretreatment. In: *Expanding Issues in Desalination*. <https://doi.org/10.5772/19680>.
- Gao, Z., Guéguen, C., 2018. Distribution of thiol, humic substances and colored dissolved organic matter during the 2015 Canadian Arctic GEOTRACES cruises. *Mar. Chem.* 203, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2018.04.001>.
- Gledhill, M., Buck, K.N., 2012. The organic complexation of iron in the marine environment: a review. *Front. Microbiol.* 3, 69. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00069>.
- González, A.G., Cadena-Aizaga, M.I., Sarthou, G., González-Dávila, M., Santana-Casiano, J.M., 2019. Iron complexation by phenolic ligands in seawater. *Chem. Geol.* 511, 380–388. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.10.017>.
- Green, N.W., Perdue, E.M., Aiken, G.R., Butler, K.D., Chen, H., Dittmar, T., Stubbins, A., 2014. An intercomparison of three methods for the large-scale isolation of oceanic dissolved organic matter. *Mar. Chem.* 161, 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.01.012>.
- Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., McCarthy, J.F., 1995. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 (2), 219–229. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)00282-Q](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)00282-Q).
- Guieu, C., Bonnet, S., 2019. TONGA Cruise Report. <https://doi.org/10.17600/18000884>.
- Guieu, C., Bonnet, S., Petrenko, A., Menkes, C., Chavagnac, V., Desboeufs, K., Moutin, T., 2018. Iron from a submarine source impacts the productive layer of the Western tropical South Pacific (WTSP). *Sci. Rep.* 8 (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/pnas.1619514114>.
- Hach, P.F., Marchant, H.K., Krupke, A., Riedel, T., Meier, D.V., Lavik, G., Kuypers, M.M., 2020. Rapid microbial diversification of dissolved organic matter in oceanic surface waters leads to carbon sequestration. *Sci. Rep.* 10 (1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69930-y>.
- Hansell, D.A., Carlson, C.A., Repeta, D.J., Schlitzer, R., 2009. Dissolved organic matter in the ocean: a controversy stimulates new insights. *Oceanography* 22 (4), 202–211. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2009.109>.
- Hartin, C.A., Fine, R.A., Sloyan, B.M., Talley, L.D., Chereskin, T.K., Happell, J., 2011. Formation rates of Subantarctic mode water and Antarctic intermediate water within the South Pacific. *Deep-Sea Res. I Oceanogr. Res. Pap.* 58 (5), 524–534. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2011.02.010>.
- Harvey, G.R., Boran, D.A., Chesal, L.A., Tokar, J.M., 1983. The structure of marine fulvic and humic acids. *Mar. Chem.* 12 (2–3), 119–132. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(83\)90075-0](https://doi.org/10.1016/0304-4203(83)90075-0).
- Hawco, N.J., Lam, P.J., Lee, J.M., Ohnemus, D.C., Noble, A.E., Wyatt, N.J., Saito, M.A., 2018. Cobalt scavenging in the mesopelagic ocean and its influence on global mass balance: synthesizing water column and sedimentary fluxes. *Mar. Chem.* 201, 151–166. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.09.001>.
- Hedges, J.I., Hatcher, P.G., Ertel, J.R., Meyers-Schulte, K.J., 1992. A comparison of dissolved humic substances from seawater with Amazon River counterparts by ¹³C-NMR spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56 (4), 1753–1757. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90241-A](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90241-A).
- Helms, J.R., Stubbins, A., Perdue, E.M., Green, N.W., Chen, H., Mopper, K., 2013. Photochemical bleaching of oceanic dissolved organic matter and its effect on absorption spectral slope and fluorescence. *Mar. Chem.* 155, 81–91. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.05.015>.
- Helms, J.R., Mao, J., Stubbins, A., Schmidt-Rohr, K., Spencer, R.G., Hernes, P.J., Mopper, K., 2014. Loss of optical and molecular indicators of terrigenous dissolved organic matter during long-term photobleaching. *Aquat. Sci.* 76 (3), 353–373. <https://doi.org/10.1007/s00027-014-0340-0>.
- Hernes, P.J., Benner, R., 2002. Transport and diagenesis of dissolved and particulate terrigenous organic matter in the North Pacific Ocean. *Deep-Sea Res. I Oceanogr. Res. Pap.* 49 (12), 2119–2132. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(02\)00128-0](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(02)00128-0).
- Hernes, P.J., Benner, R., 2006. Terrigenous organic matter sources and reactivity in the North Atlantic Ocean and a comparison to the Arctic and Pacific oceans. *Mar. Chem.* 100 (1–2), 66–79. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.11.003>.
- Hertkorn, N., Benner, R., Frommberger, M., Schmitt-Kopplin, P., Witt, M., Kaiser, K., Hedges, J.I., 2006. Characterization of a major refractory component of marine dissolved organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70 (12), 2990–3010. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.03.021>.
- Hertkorn, N., Harir, M., Koch, B., Michalke, B., Schmitt-Kopplin, P., 2013. High-field NMR spectroscopy and FTICR mass spectrometry: powerful discovery tools for the molecular level characterization of marine dissolved organic matter. *Biogeosciences* 10, 1583–1624. <https://doi.org/10.5194/bg-10-1583-2013>.
- Hessen, D., Tranvik, L.J. (Eds.), 2013. *Aquatic Humic Substances: Ecology and Biogeochemistry*, vol. 133. Springer Science & Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-03736-2>.
- Huber, S.A., Frimmel, F.H., 1994. Direct gel chromatographic characterization and quantification of marine dissolved organic carbon using high-sensitivity DOC detection. *Environ. Sci. Technol.* 28 (6), 1194–1197. <https://doi.org/10.1021/es00055a035>.
- Huber, S.A., Balz, A., Abert, M., Pronk, W., 2011. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography–organic carbon detection–organic nitrogen detection (LC-OC-OND). *Water Res.* 45 (2), 879–885. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.023>.
- Hudson, N., Baker, A., Reynolds, D., 2007. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review. *River Res. Appl.* 23 (6), 631–649. <https://doi.org/10.1002/rra.1005>.
- Huguet, A., Vacher, L., Relexans, S., Saubusse, S., Froidefond, J.M., Parlanti, E., 2009. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde estuary. *Org. Geochem.* 40 (6), 706–719. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.03.002>.
- Jiao, N., Herndl, G.J., Hansell, D.A., Benner, R., Kattner, G., Wilhelm, S.W., Azam, F., 2010. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: long-term carbon storage in the global ocean. *Nat. Rev. Microbiol.* 8 (8), 593–599. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2386>.
- Kähler, P., Koeve, W., 2001. Marine dissolved organic matter: can its C: N ratio explain carbon overconsumption? *Deep-Sea Res. I Oceanogr. Res. Pap.* 48 (1), 49–62. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(00\)00034-0](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(00)00034-0).
- Kalbitz, K., Schwesig, D., Schmerwitz, J., Kaiser, K., Haumaier, L., Glaser, B., Leinweber, P., 2003. Changes in properties of soil-derived dissolved organic matter induced by biodegradation. *Soil Biol. Biochem.* 35 (8), 1129–1142. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(03\)00165-2](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(03)00165-2).
- Kieber, R.J., Hydro, L.H., Seaton, P.J., 1997. Photooxidation of triglycerides and fatty acids in seawater: implication toward the formation of marine humic substances. *Limnol. Oceanogr.* 42 (6), 1454–1462. <https://doi.org/10.4319/lo.1997.42.6.1454>.
- Kikuchi, T., Fujii, M., Terao, K., Jiwei, R., Lee, Y.P., Yoshimura, C., 2017. Correlations between aromaticity of dissolved organic matter and trace metal concentrations in natural and effluent waters: a case study in the Sagami River basin, Japan. *Sci. Total Environ.* 576, 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.068>.
- Kinsey, J.D., Corradino, G., Ziervogel, K., Schnetzer, A., Osburn, C.L., 2018. Formation of chromophoric dissolved organic matter by bacterial degradation of phytoplankton-derived aggregates. *Front. Mar. Sci.* 4, 430. <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00430>.
- Koshlyakov, M.N., Tarakanov, R.Y., 1999. Water masses of the Pacific Antarctic. *Oceanology* 39 (1), 1–11. <https://doi.org/10.1029/2007JC004549>.

- Kowalenko, C.G., McKercher, R.B., 1971. Phospholipid components extracted from Saskatchewan soils. *Can. J. Soil Sci.* 51 (1), 19–22. <https://doi.org/10.4141/cjss71-003>.
- Kujawinski, E.B., 2011. The impact of microbial metabolism on marine dissolved organic matter. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 3, 567–599. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-120308-081003>.
- Kujawinski, E.B., Longnecker, K., Blough, N.V., Del Vecchio, R., Finlay, L., Kitner, J.B., Giovannoni, S.J., 2009. Identification of possible source markers in marine dissolved organic matter using ultrahigh resolution mass spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73 (15), 4384–4399. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.04.033>.
- Laglera, L.M., van den Berg, C.M., 2009. Evidence for geochemical control of iron by humic substances in seawater. *Limnol. Oceanogr.* 54 (2), 610–619. <https://doi.org/10.4319/lo.2009.54.2.0610>.
- Laglera, L.M., Battaglia, G., van den Berg, C.M., 2007. Determination of humic substances in natural waters by cathodic stripping voltammetry of their complexes with iron. *Anal. Chim. Acta* 599 (1), 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.059>.
- Laglera, L.M., Sukekava, C., Slagter, H.A., Downes, J., Aparicio-Gonzalez, A., Gerringa, L. J., 2019. First quantification of the controlling role of humic substances in the transport of iron across the surface of the Arctic Ocean. *Environ. Sci. Technol.* 53 (22), 13136–13145. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04240>.
- Lahajnar, N., Rixen, T., Gaye-Haake, B., Schäfer, P., Ittekkot, V., 2005. Dissolved organic carbon (DOC) fluxes of deep-sea sediments from the Arabian Sea and NE Atlantic. *Deep-Sea Res. II Top. Stud. Oceanogr.* 52 (14–15), 1947–1964. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2005.05.006>.
- Lara, R.J., Hubberten, U., Kattner, G., 1993. Contribution of humic substances to the dissolved nitrogen pool in the Greenland Sea. *Mar. Chem.* 41 (4), 327–336. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(93\)90264-O](https://doi.org/10.1016/0304-4203(93)90264-O).
- Lehmann, J., Kleber, M., 2015. The contentious nature of soil organic matter. *Nature* 528 (7580), 60–68. <https://doi.org/10.1038/nature16069>.
- Letscher, R.T., Moore, J.K., 2015. Preferential remineralization of dissolved organic phosphorus and non-Redfield DOM dynamics in the global ocean: impacts on marine productivity, nitrogen fixation, and carbon export. *Glob. Biogeochem. Cycles* 29 (3), 325–340. <https://doi.org/10.1002/2014GB004904>.
- Lian, J., Zheng, X., Zhuo, X., Chen, Y.L., He, C., Zheng, Q., Cai, R., 2021. Microbial transformation of distinct exogenous substrates into analogous composition of recalcitrant dissolved organic matter. *Environ. Microbiol.* 23 (5), 2389–2403. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.15426>.
- Mackenzie, F.T., 1981. Global carbon cycle: Some minor sinks for CO₂. In: Likens, G.E., MacKenzie, F.T., Richey, J.E., Sedell, J.R., Turekian, K.K. (Eds.), *Flux of Organic Carbon by Rivers to the Oceans*. Department of Energy, Washington, D.C, U.S., pp. 360–384.
- Maillard, L.C., 1912. Condensation des acides aminés sur les sucres; formation de melanoidines par voie méthodique. *CR Acad. Sci. Paris* 154, 66–68.
- Malcolm, R.L., 1990. The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments. *Anal. Chim. Acta* 232, 19–30. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)81222-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)81222-2).
- Marques, J.S., Dittmar, T., Niggemann, J., Almeida, M.G., Gomez-Saez, G.V., Rezende, C. E., 2017. Dissolved black carbon in the headwaters-to-ocean continuum of Paraíba do Sul River, Brazil. *Front. Earth Sci.* 5, 11. <https://doi.org/10.3389/feart.2017.00011>.
- Meyers-Schulte, K.J., Hedges, J.I., 1986. Molecular evidence for a terrestrial component of organic matter dissolved in ocean water. *Nature* 321 (6065), 61–63. <https://doi.org/10.1038/321061a0>.
- McCartney, M.S., 1979. Subantarctic mode water. *Woods Hole Oceanogr. Instit. Contrib.* 3773, 103–119.
- McKnight, D.M., Boyer, E.W., Westerhoff, P.K., Doran, P.T., Kulbe, T., Andersen, D.T., 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol. Oceanogr.* 46 (1), 38–48. <https://doi.org/10.4319/lo.2001.46.1.0038>.
- Medeiros, P.M., Seidel, M., Powers, L.C., Dittmar, T., Hansell, D.A., Miller, W.L., 2015. Dissolved organic matter composition and photochemical transformations in the northern North Pacific Ocean. *Geophys. Res. Lett.* 42 (3), 863–870. <https://doi.org/10.1002/2014GL062663>.
- Miranda, M.L., Mustaffa, N.I.H., Robinson, T.B., Stolle, C., Ribas-Ribas, M., Wurl, O., Blomquist, B., 2018. Influence of solar radiation on biogeochemical parameters and fluorescent dissolved organic matter (FDOM) in the sea surface microlayer of the southern coastal North Sea. *Elem.: Sci. Anthropol.* 6. <https://doi.org/10.1525/elementa.278>.
- Miranda, M.L., Osterholz, H., Giebel, H.A., Bruhnke, P., Dittmar, T., Zielinski, O., 2020. Impact of UV radiation on DOM transformation on molecular level using FT-ICR-MS and PARAFAC. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 230, 118027. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118027>.
- Mopper, K., Stubbins, A., Ritchie, J.D., Bialk, H.M., Hatcher, P.G., 2007. Advanced instrumental approaches for characterization of marine dissolved organic matter: extraction techniques, mass spectrometry, and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Chem. Rev.* 107 (2), 419–442. <https://doi.org/10.1021/cr050359b>.
- Nakane, M., Ajioka, T., Yamashita, Y., 2017. Distribution and sources of dissolved black carbon in surface waters of the Chukchi Sea, Bering Sea, and the North Pacific Ocean. *Front. Earth Sci.* 5, 34. <https://doi.org/10.3389/feart.2017.00034>.
- Ogawa, H., Tanoue, E., 2003. Dissolved organic matter in oceanic waters. *J. Oceanogr.* 59 (2), 129–147. <https://doi.org/10.1023/A:1025528919771>.
- Ohno, T., Chorover, J., Omoike, A., Hunt, J., 2007. Molecular weight and humification index as predictors of adsorption for plant- and manure-derived dissolved organic matter to goethite. *Eur. J. Soil Sci.* 58 (1), 125–132. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2006.00817.x>.
- Opsahl, S., Benner, R., 1997. Distribution and cycling of terrigenous dissolved organic matter in the ocean. *Nature* 386 (6624), 480–482. <https://doi.org/10.1038/386480a0>.
- Osburn, C.L., Boyd, T.J., Montgomery, M.T., Bianchi, T.S., Coffin, R.B., Paerl, H.W., 2016. Optical proxies for terrestrial dissolved organic matter in estuaries and coastal waters. *Front. Mar. Sci.* 2, 127. <https://doi.org/10.3389/fmars.2015.00127>.
- Osburn, C.L., Kinsey, J.D., Bianchi, T.S., Shields, M.R., 2019. Formation of planktonic chromophoric dissolved organic matter in the ocean. *Mar. Chem.* 209, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2018.11.010>.
- Osterholz, H., Kilgour, D.P., Storey, D.S., Lavik, G., Ferdelman, T.G., Niggemann, J., Dittmar, T., 2021. Accumulation of DOC in the South Pacific subtropical gyre from a molecular perspective. *Mar. Chem.* 231, 103955. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2021.103955>.
- Paerl, R.W., Claudio, I.M., Shields, M.R., Bianchi, T.S., Osburn, C.L., 2020. Dityrosine formation via reactive oxygen consumption yields increasingly recalcitrant humic-like fluorescent organic matter in the ocean. *Limnol. Oceanogr. Lett.* 5 (5), 337–345. <https://doi.org/10.1002/lo.2.10154>.
- Para, J., Coble, P.G., Charrière, B., Tedetti, M., Fontana, C., Sempere, R., 2010. Fluorescence and absorption properties of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in coastal surface waters of the northwestern Mediterranean Sea, influence of the Rhône River. *Biogeosciences* 7 (12), 4083–4103. <https://doi.org/10.5194/bg-7-4083-2010>.
- Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L., Lamotte, M., 2000. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Org. Geochem.* 31 (12), 1765–1781. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00124-8](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00124-8).
- Peters, B.D., Jenkins, W.J., Swift, J.H., German, C.R., Moffett, J.W., Cutter, G.A., Casciotti, K.L., 2018. Water mass analysis of the 2013 US GEOTRACES eastern Pacific zonal transect (GP16). *Mar. Chem.* 201, 6–19. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.09.007>.
- Polimene, L., Rivkin, R.B., Luo, Y.W., Kwon, E.Y., Gehlen, M., Pena, M.A., Jiao, N., 2018. Modelling marine DOC degradation time scales. *Natl. Sci. Rev.* 5 (4), 468–474. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwy066>.
- Poulin, B.A., Ryan, J.N., Aiken, G.R., 2014. Effects of iron on optical properties of dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 48 (17), 10098–10106. <https://doi.org/10.1021/es502670r>.
- Powell, R.T., Donat, J.R., 2001. Organic complexation and speciation of iron in the south and equatorial Atlantic. *Deep-Sea Res. II Top. Stud. Oceanogr.* 48 (13), 2877–2893. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(01\)00022-4](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(01)00022-4).
- Repeta, D.J., Quan, T.M., Aluwihare, L.I., Accardi, A., 2002. Chemical characterization of high molecular weight dissolved organic matter in fresh and marine waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66 (6), 955–962. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00830-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00830-4).
- Riso, R., Mastin, M., Aschehoug, A., Davy, R., Devesa, J., Laës-Huon, A., Waeles, M., Dulaquais, G., 2021. Distribution, speciation and composition of humic substances in a macro-tidal temperate estuary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 107360. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2021.107360>.
- Rue, E.L., Bruland, K.W., 1995. Complexation of iron (III) by natural organic ligands in the central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration/adsorptive cathodic stripping voltammetric method. *Mar. Chem.* 50 (1–4), 117–138. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00031-L](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00031-L).
- 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. *Limnol. Oceanogr.* 42 (5), 901–910. <https://doi.org/10.4319/lo.1997.42.5.0901>.
- Segnini, A., Posadas, A., Quiroz, R., Milori, D.M.B.P., Saab, S.C., Neto, L.M., Vaz, C.M.P., 2010. Spectroscopic assessment of soil organic matter in wetlands from the high Andes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 74 (6), 2246–2253. <https://doi.org/10.2136/sssaj2009.0445>.
- Shen, Y., Benner, R., 2018. Mixing it up in the ocean carbon cycle and the removal of refractory dissolved organic carbon. *Sci. Rep.* 8 (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-20857-5>.
- Shen, Y., Benner, R., 2020. Molecular properties are a primary control on the microbial utilization of dissolved organic matter in the ocean. *Limnol. Oceanogr.* 65 (5), 1061–1071. <https://doi.org/10.1002/lno.11369>.
- Silva, N., Rojas, N., Fedele, A., 2009. Water masses in the Humboldt current system: properties, distribution, and the nitrate deficit as a chemical water mass tracer for equatorial subsurface water off Chile. *Deep-Sea Res. II Top. Stud. Oceanogr.* 56 (16), 1004–1020. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.12.013>.
- Slagter, H.A., Laglera, L.M., Sukekava, C., Gerringa, L.J., 2019. Fe-binding organic ligands in the humic-rich TransPolar drift in the surface Arctic Ocean using multiple voltammetric methods. *J. Geophys. Res. Oceans* 124 (3), 1491–1508. <https://doi.org/10.1029/2018JC014576>.
- Sohrin, R., Sempéré, R., 2005. Seasonal variation in total organic carbon in the Northeast Atlantic in 2000–2001. *J. Geophys. Res. Oceans* 110 (C10). <https://doi.org/10.1029/2004JC002731>.
- Sprintall, J., Tomczak, M., 1993. On the formation of central water and thermocline ventilation in the southern hemisphere. *Deep-Sea Res. I Oceanogr. Res. Pap.* 40 (4), 827–848. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(93\)90074-D](https://doi.org/10.1016/0967-0637(93)90074-D).
- Stedmon, C.A., Markager, S., Bro, R., 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Mar. Chem.* 82 (3–4), 239–254. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(03\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00072-0).
- Stott, D.E., Martin, J.P., 1990. Synthesis and degradation of natural and synthetic humic material in soils. *Humic Subst. Soil Crop Sci.: Select. Read.* 37–63. <https://doi.org/10.2136/1990.humicsubstances.c3>.

- Sukekava, C., Downes, J., Slagter, H.A., Gerringa, L.J., Laglera, L.M., 2018. Determination of the contribution of humic substances to iron complexation in seawater by catalytic cathodic stripping voltammetry. *Talanta* 189, 359–364. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.07.021>.
- Swan, C.M., Siegel, D.A., Nelson, N.B., Carlson, C.A., Nasir, E., 2009. Biogeochemical and hydrographic controls on chromophoric dissolved organic matter distribution in the Pacific Ocean. *Deep-Sea Res. I Oceanogr. Res. Pap.* 56 (12), 2175–2192. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2009.09.002>.
- Tedetti, M., Cuet, P., Guigue, C., Goutx, M., 2011. Characterization of dissolved organic matter in a coral reef ecosystem subjected to anthropogenic pressures (La Réunion Island, Indian Ocean) using multi-dimensional fluorescence spectroscopy. *Sci. Total Environ.* 409 (11), 2198–2210. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.058>.
- Tomczak, M., Godfrey, J.S., 2003. Regional oceanography: an introduction. *Daya Books*. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-14825-0>.
- Villa-Alfageme, M., Chamizo, E., Kenna, T.C., López-Lora, M., Casacuberta, N., Chang, C., Christl, M., 2019. Distribution of 236U in the US GEOTRACES Eastern Pacific zonal transect and its use as a water mass tracer. *Chem. Geol.* 517, 44–57. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.04.003>.
- Vallino, J.J., Hopkinson, C.S., Hobbie, J.E., 1996. Modeling bacterial utilization of dissolved organic matter: optimization replaces Monod growth kinetics. *Limnol. Oceanography* 41 (8), 1591–1609. <https://doi.org/10.4319/lo.1996.41.8.1591>.
- Wagener, T., Metzl, N., Caffin, M., Fin, J., Helias Nunige, S., Lefevre, D., Moutin, T., 2018. Carbonate system distribution, anthropogenic carbon and acidification in the western tropical South Pacific (OUTPACE 2015 transect). *Biogeosciences* 15 (16), 5221–5236. <https://doi.org/10.5194/bg-15-5221-2018>.
- Wagner, S., Jaffé, R., Stubbins, A., 2018. Dissolved black carbon in aquatic ecosystems. *Limnol. Oceanogr. Lett.* 3 (3), 168–185. <https://doi.org/10.1002/lo2.10076>.
- Weiss, R.F., 1970. The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. *Deep-Sea Res. Oceanogr. Abstr.* 17 (4), 721–735. Elsevier. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(70\)90037-9](https://doi.org/10.1016/0011-7471(70)90037-9).
- Whitby, H., van den Berg, C.M., 2015. Evidence for copper-binding humic substances in seawater. *Mar. Chem.* 173, 282–290. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.09.011>.
- Whitby, H., Bressac, M., Sarthou, G., Ellwood, M.J., Guieu, C., Boyd, P.W., 2020a. Contribution of electroactive humic substances to the iron-binding ligands released during microbial remineralization of sinking particles. *Geophys. Res. Lett.* 47 (7) <https://doi.org/10.1029/2019GL086685>.
- Whitby, H., Planquette, H., Cassar, N., Bucciarelli, E., Osburn, C.L., Janssen, D.J., Sarthou, G., 2020b. A call for refining the role of humic-like substances in the oceanic iron cycle. *Sci. Rep.* 10 (1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62266-7>.
- Wu, J., Luther III, G.W., 1995. Complexation of Fe (III) by natural organic ligands in the Northwest Atlantic Ocean by a competitive ligand equilibration method and a kinetic approach. *Mar. Chem.* 50 (1–4), 159–177. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00033-N](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00033-N).
- Wünsch, U.J., Bro, R., Stedmon, C.A., Wenig, P., Murphy, K.R., 2019. Emerging patterns in the global distribution of dissolved organic matter fluorescence. *Anal. Methods* 11 (7), 888–893. <https://doi.org/10.1039/C8AY02422G>.
- Wyrtki, K., 1967. Equatorial Pacific Ocean 1. *Int. J. Oceanol. Limnol.* 1 (2), 117–147.
- Yamashita, Y., Jaffé, R., 2008. Characterizing the interactions between trace metals and dissolved organic matter using excitation-emission matrix and parallel factor analysis. *Environ. Sci. Technol.* 42 (19), 7374–7379. <https://doi.org/10.1021/es801357h>.
- Yamashita, Y., Tanoue, E., 2004. In situ production of chromophoric dissolved organic matter in coastal environments. *Geophys. Res. Lett.* 31 (14) <https://doi.org/10.1029/2004GL019734>.
- Yamashita, Y., Tanoue, E., 2008. Production of bio-refractory fluorescent dissolved organic matter in the ocean interior. *Nat. Geosci.* 1 (9), 579–582. <https://doi.org/10.1038/ngeo279>.
- Yamashita, Y., Tanoue, E., 2009. Basin scale distribution of chromophoric dissolved organic matter in the Pacific Ocean. *Limnol. Oceanogr.* 54 (2), 598–609. <https://doi.org/10.4319/lo.2009.54.2.0598>.
- Yamashita, Y., Cory, R.M., Nishioka, J., Kuma, K., Tanoue, E., Jaffé, R., 2010. Fluorescence characteristics of dissolved organic matter in the deep waters of the Okhotsk Sea and the northwestern North Pacific Ocean. *Deep-Sea Res. II Top. Stud. Oceanogr.* 57 (16), 1478–1485. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2010.02.016>.
- Zark, M., Christoffers, J., Dittmar, T., 2017. Molecular properties of deep-sea dissolved organic matter are predictable by the central limit theorem: evidence from tandem FT-ICR-MS. *Mar. Chem.* 191, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.02.005>.
- Zhao, S., Xue, S., Zhang, J., Zhang, Z., Sun, J., 2020. Dissolved organic matter-mediated photodegradation of anthracene and pyrene in water. *Sci. Rep.* 10 (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60326-6>.
- Zheng, Q., Chen, Q., Cai, R., He, C., Guo, W., Wang, Y., Jiao, N., 2019. Molecular characteristics of microbially mediated transformations of *Synechococcus*-derived dissolved organic matter as revealed by incubation experiments. *Environ. Microbiol.* 21 (7), 2533–2543. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.14646>.
- Zigah, P.K., McNichol, A.P., Xu, L., Johnson, C., Santinelli, C., Karl, D.M., Repeta, D.J., 2017. Allochthonous sources and dynamic cycling of ocean dissolved organic carbon revealed by carbon isotopes. *Geophys. Res. Lett.* 44 (5), 2407–2415. <https://doi.org/10.1002/2016GL071348>.
- Ziolkowski, L.A., Druffel, E.R., 2010. Aged black carbon identified in marine dissolved organic carbon. *Geophys. Res. Lett.* 37 (16) <https://doi.org/10.1029/2010GL043963>.
- Zsolnay, Á., 2003. Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions. *Geoderma* 113 (3–4), 187–209. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00361-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00361-0).
- Zsolnay, Á., Baigar, E., Jimenez, M., Steinweg, B., Saccomandi, F., 1999. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere* 38 (1), 45–50. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00166-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00166-0).

IV.2. Conclusions

L'utilisation de la CES associée à un détecteur de carbone pour les mesures des concentrations en COD marines a été notamment validée par intercomparaison avec la méthode classique au TOC-V, pour une unique station le long de la colonne d'eau. Un recouvrement optimal a été observé lors de cette intercomparaison à partir de faibles volumes d'eaux (2,5 mL). Notre étude révèle ainsi la CES comme une alternative prometteuse à la méthode précédemment établie dans l'ensemble des études de quantification du COD en milieu marin. Cette technique pourra être mise en application à grande échelle, sans excéder les budgets d'eaux des campagnes océanographiques, et à haute résolution dans la colonne d'eau.

Le fractionnement du COD, ainsi révélé sans extraction préalable, décrit un contenu majoritairement humique (> 60 %) à la station décrite conformément à la définition opérationnelle par CES. Dans les différentes fractions, les concentrations en COD diminuent de la surface aux eaux profondes, mais certaines variations dans le fractionnement ont été néanmoins observées. **Ces variations ont pu être interprétées comme une différenciation dans la réactivité des fractions analysées.** Ainsi, les composés de HPM semblent plus labiles et sont consommés plus rapidement que les composés neutres de FPM. Ceux-ci s'accumulent avec le vieillissement des masses d'eaux. Ces observations sont en accord avec le concept du continuum taille-réactivité proposé par Benner & Amon (2015). De plus, les éléments présentés correspondent aux premières données in-situ qui soutiennent ce paradigme en milieu océanique.

Différentes propriétés chimiques sont adjointes à la quantification du COD dans le gyre étudié. Le contenu en carbone aromatique nous a permis de reconsidérer les voies de fractionnement des composés de HPM. Les plus grosses molécules dissoutes (> 10 kDa) semblent être dégradées biologiquement jusqu'à atteindre un intervalle de poids moléculaire de 0,3 – 0,5 kDa. De même, une partie des SH sont fractionnées en acides de FPM lors de leur reminéralisation par les bactéries. **Ces résultats contrastent avec les expériences de laboratoire (ultrasonification, UV-dégradation) qui soutenaient que chaque fraction de MOD est issue de la fraction juxtaposée de plus HPM.**

Les rapports élémentaires C:N ont été utilisés comme indicateurs de la labilité de la MOD. Les fractions de plus HPM ont été identifiées en tant que réservoirs d'azote biodisponible pour les bactéries hétérotrophes. **En outre, une reminéralisation préférentielle de l'azote par**

rapport au carbone aura été confirmée au sein de la MOD de HPM. Dans le cas particulier des SH, leur transformation microbienne dans les eaux mésopélagiques accroît leur aromaticité et leur fluorescence. Par la suite, le processus d'humification est révélé par une décondensation des SH avec le vieillissement des masses d'eaux. Ces humiques réfractaires sont piégées dans l'océan profond. Une augmentation du rendement quantique de fluorescence et une diminution de la capacité complexante des humiques pour le fer avec la dégradation microbienne sur le long terme est observée.

L'approche abordée montre des résultats analogues à (1) la caractérisation de la MOD à l'échelle moléculaire et (2) aux expériences de sa transformation par incubations en présence de bactéries. Les distributions et propriétés de la MOD peuvent donc être décrites au moyen d'une combinaison de différents outils semi-spécifiques parmi ceux appliqués ici. Une mise en application d'analyses quantitative et qualitative de la MOD par CES à multi-détection, en plus d'une caractérisation de ses propriétés électroactives par CSV à grande échelle dans les différents domaines du Pacifique est abordée dans le chapitre suivant.

Chapitre V

Distribution et propriétés de la matière organique dissoute dans l'Océan Pacifique

V.1. Introduction

Ce chapitre propose une nouvelle approche aux définitions opérationnelles de la réactivité de la MOD océanique, qui sont principalement basées sur la distribution des concentrations en COD total le long de la colonne d'eau. Ce paramètre, largement employé dans l'inventaire et la distribution de la MOD, ne peut pas à lui seul rendre compte de la réactivité de la MOD car ses propriétés chimiques sont également modifiées le long de la colonne d'eau.

Lors de ce travail, nous présentons une approche alternative par une description du fractionnement en taille combiné à l'étude des propriétés chimiques multiples de la MOD (C:N, aromaticité, électroactivité des SH, abondance des thiols) à grande échelle dans l'Océan Pacifique. La zone choisie pour cette étude comprend de nombreux domaines biogéochimiques contrastés où les dynamiques de la MOD diffèrent potentiellement. Les mécanismes de modifications du spectre de taille de la MOD produite à la surface de l'océan ouvert sont accessibles par une étude à grande échelle du fractionnement du COD. Ce type d'approche permet d'ajouter de nouveaux éléments dans le contexte de l'hypothèse du continuum taille-réactivité. En effet les teneurs en carbone aromatique et en azote des différentes fractions de la MOD sont des indicateurs de sa labilité, sa transformation, sa condensation, et de l'état de reminéralisation de ses composés (Dulaquais et al., 2018b ; Fourier et al., 2022a).

Dans le cas particulier des SH, leur électroactivité est étudiée à grande échelle pour un suivi des modifications de leurs propriétés complexantes vis-à-vis des métaux sur la colonne d'eau.

Une première approche dans la vérification de l'hypothèse de la sulfuration de la MOD est proposée, processus supposé à l'origine de la réfractabilité de celle-ci. Ceci est réalisé par le biais de l'étude de la contribution des composés de type thioacétamide (TA) à la fraction des molécules neutres de FPM. Enfin, l'influence de l'hydrothermalisme dans le fractionnement de la MOD en milieu hauturier est étudiée auprès de deux types de sources hydrothermales du Pacifique.

V.2. Domaines biogéochimiques et hydrographie de la zone d'étude

V.2.1. Définition des domaines biogéochimiques

Dans le but de proposer une vue d'ensemble de la distribution et des propriétés de la MOD de l'Océan Pacifique, une combinaison de deux sections est étudiée. Un « domaine

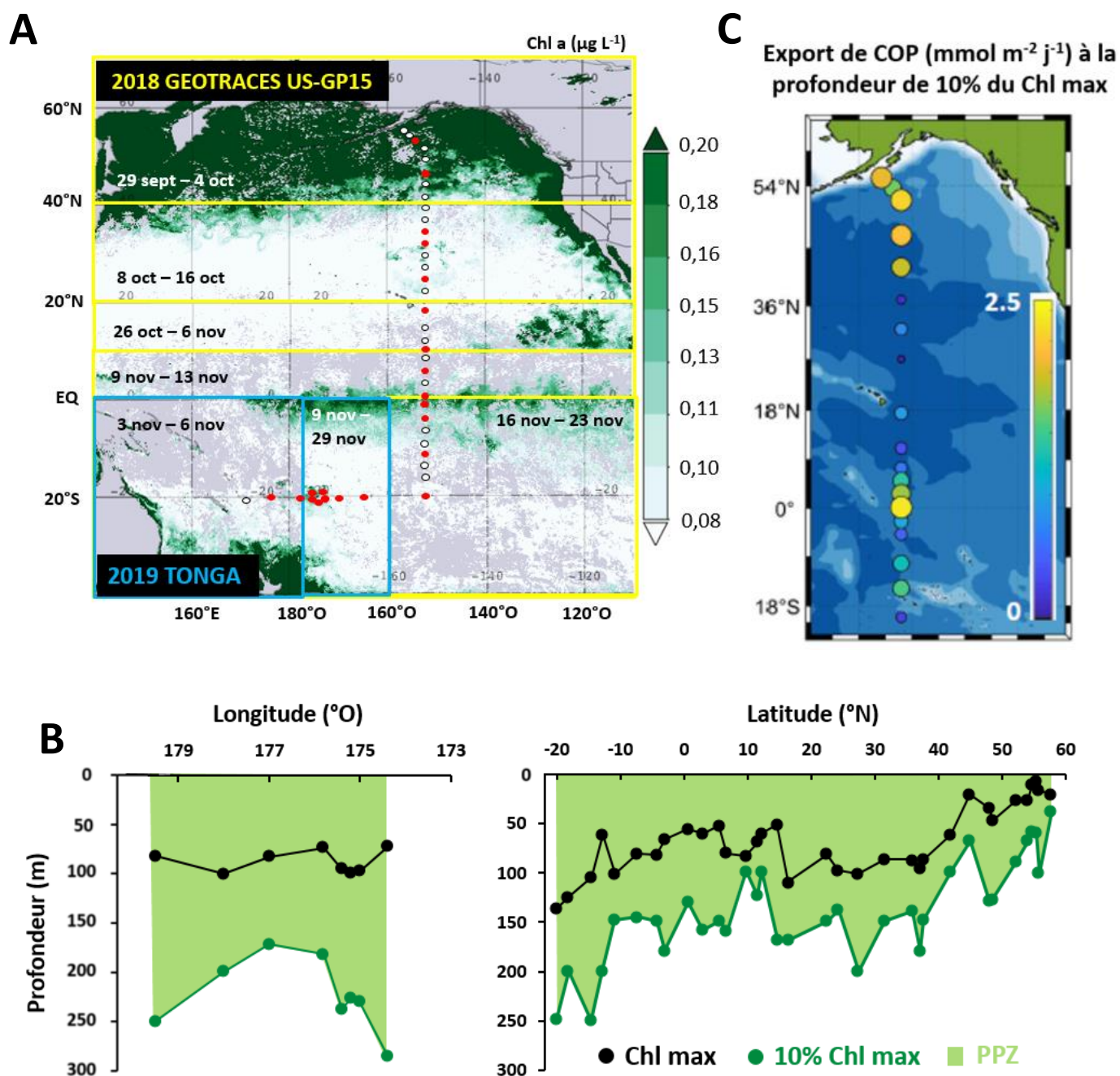


Figure V.1. (A) Localisation des deux transects superposés sur un fond de carte composite de la distribution en chlorophylle a (chl-a, $\mu\text{g L}^{-1}$; 8 balayages/jour sur 4 km^2 , Satellite MODIS-Aqua). Les encadrés jaunes présentent les données en chl-a en fonction des semaines selon l'avancée du bateau pour la campagne GEOTRACES US-GP15 (septembre-novembre 2018). De même, les encadrés bleus couvrent les données en chl-a en fonction des semaines selon l'avancée du bateau pour la campagne TONGA (novembre 2019). Les points rouges correspondent aux stations échantillonnées au cours de cette étude. Figure générée sur *Giovanni* (giovanni.gsfc.nasa.gov). (B) Export de COP ($\text{mmol m}^{-2} \text{j}^{-1}$) à la profondeur de 10% du maximum de chl-a au cours de la campagne GEOTRACES US-GP15 (données non publiées de Kenyon et al., *GP15 Seminar Series*). (C) Profondeurs (m) auxquelles sont atteint les maximums de chl-a (noir) et 10% de ces maximums (vert) le long des deux transects.

biogéochimique » est une région de l'océan aux propriétés physico-chimiques et biologiques spécifiques (Dulaquais, 2014 ; Le Moigne et al., 2013 ; Valdés & Déniz-González, 2015). Les

limites verticales d'un domaine s'étendent depuis la surface jusqu'à la profondeur correspondant à 10% de la profondeur du maximum de chl-a (Figure V.B). Cette fluorocline de 10% du chl-a_{max} délimite les eaux de surface où les pigments de chlorophylle sont présents, indiquant une source "fraîche" de MO, et les couches plus profondes où la lumière est insuffisante pour maintenir les stocks de chlorophylle (Owens et al., 2015). Cette définition permet d'identifier la profondeur de la zone de production primaire (PPZ, *Primary Production Zone*, Figure V.B) le long des deux transects de la zone d'étude (Buesseler et al., 2020). Le transect GP15 parcourt le Pacifique Est de 56°N à 20°S de fin septembre à fin novembre 2018, et le transect TONGA s'étend de 175°E à 166°O (19°S – 21°S) au cours du mois de novembre 2019 (Figure V.1). La distribution en chl-a est représentée en Figure V.1 sur une carte composite qui décrit les variations de concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$) en surface avec l'avancée sur les deux transect au cours du temps. La chl-a est un indicateur de la biomasse phytoplanctonique et sa distribution inégale permet d'observer une sectorisation de la zone d'étude. Les deux domaines où la chl-a est plus abondante en surface sont le Pacifique Nord-Est (60°N – 40°N) et l'Équateur ($> 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ en moyenne) alors que les secteurs subtropicaux nord (37,5 °N – 17,5°N) et sud (10,5°S – 20°S) sont plus appauvris ($< 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$).

Une définition des domaines biogéochimiques et des masses d'eau en présence peut être notamment décrite au moyen des distributions de la salinité et en nutriments inorganiques. La Figure V.2 représente le diagramme (nitrates + nitrites) / phosphates pour les deux sections

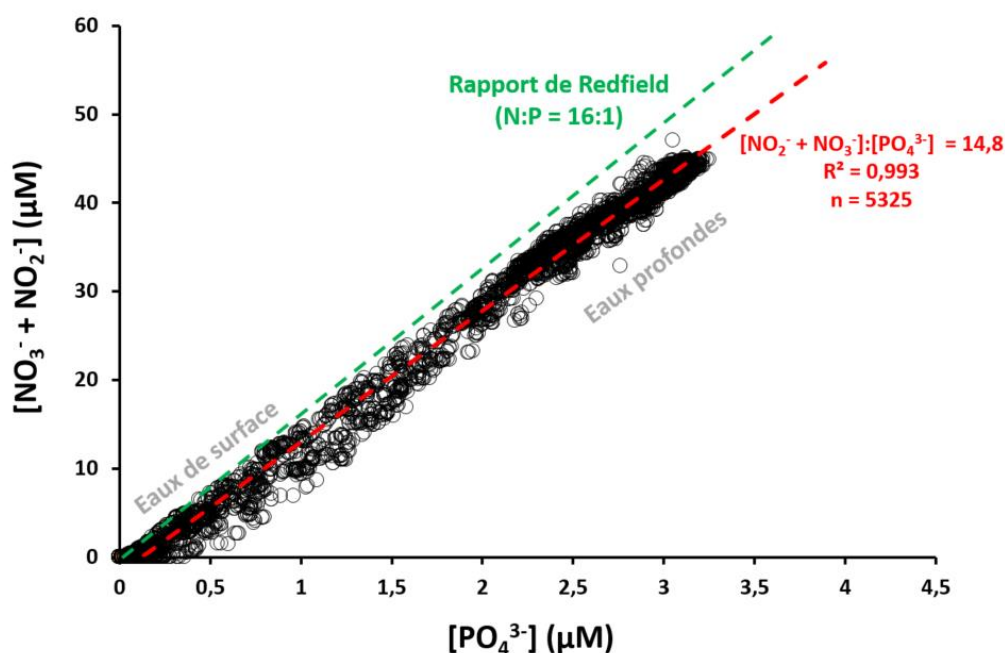


Figure V.2. Diagramme (nitrates + nitrites) / phosphate pour l'ensemble de la zone d'étude (sections TONGA et GP-15). La ligne pointillée verte représente le rapport de Redfield pour ces nutriments.

étudiées. Une relation linéaire apparaît et un rapport moyen N:P = 14,8 est observé pour l'Océan Pacifique (n = 5325). Il a été proposé par Redfield (1934) que le rapport entre nitrates et phosphates de l'eau de mer est le même que le rapport N:P du plancton, soit N:P = 16 (Figure V.2). Un rapport N:P en moyenne plus faible que celui de Redfield pourrait indiquer une limitation générale en azote par rapport au phosphore pour la production primaire du Pacifique. Néanmoins, chacun des domaines biogéochimiques en présence est limité en différents éléments.

Le transect de GEOTRACES US-GP15 parcourt quatre domaines biogéochimiques majeurs au départ des côtes de l'Alaska à 55°N (Figure V.1). Ceux-ci sont nommés : gyre subpolaire nord, gyre subtropical nord, secteur équatorial et gyre subtropical sud (Figure V.3). Le gyre cyclonique subpolaire nord est caractérisé par les eaux moins salées et oxygénées du courant côtier d'Alaska ($S < 33$; $[O_2] > 250 \mu M$; Reed, 1984 ; Stabeno et al., 1995), détecté à la surface du Pacifique Nord jusqu'à 42°N (3 – 150 m, Figure V.3A&B). Ce système d'upwelling est caractérisé par des concentrations élevées en nutriments inorganiques, notamment en phosphates ($> 2 \mu M$; Figure V.3C). La production primaire y étant néanmoins limitée, cette zone est considérée comme zone HNLC (*high nutrient, low chlorophyll* ; $< 0,1 \mu gChl-a L^{-1}$; Figure V.1). Ce phénomène serait dû à une limitation en fer (Boyd et al., 2004 ; Tsuda et al., 2005). Les petites diatomées unicellulaires (*Thalassiosira* sp.) représentent la majorité du phytoplancton du gyre subpolaire nord (Harrison et al., 1999). Kenyon et al. (données non publiées à ce jour, *GP15 Seminar Series*) ont renseigné l'export de COP au cours de la campagne GEOTRACES US-GP15 (Figure V.1C). Un export important de COP (jusqu'à $2,5 mmol m^{-2} j^{-1}$, Figure V.1.C) est observé dans le gyre subpolaire du fait de la faible reminéralisation (Kenyon et al., *GP15 Seminar Series*). Un gyre anticyclonique oligotrophe ($[PO_4^{3-}] < 0,5 \mu M$; Figure V.3C) limité en azote ($[NO_3^-] \sim 0 \mu M$) est localisé dans le Pacifique Nord subtropical (42°N – 17,5°N). Cette zone est caractérisée par des eaux intermédiaires relativement riches en oxygène dissous (150 – 300 μM ; Figure V.3B). Les cyanobactéries (*prochlorococcus*, *synechococcus*) constituent la majorité du phytoplancton de ce gyre (Winn et al., 1995). Une régénération importante en surface induit un faible export de COP à ces latitudes ($< 1 mmol m^{-2} j^{-1}$, Figure V.1.C). Le secteur équatorial du Pacifique (14,5°N – 7,5°S) est le siège d'un upwelling et est traversé par un courant de subsurface (Equatorial Undercurrent, EUC ; Figure V.2A ; Dugdale et al., 2002 ; Fine et al., 1994). Les eaux de surface de cette zone de résurgence contiennent de nombreuses espèces phytoplanctoniques se développant dans ce système limité en fer (Moore et al., 2013). Le phytoplancton y est

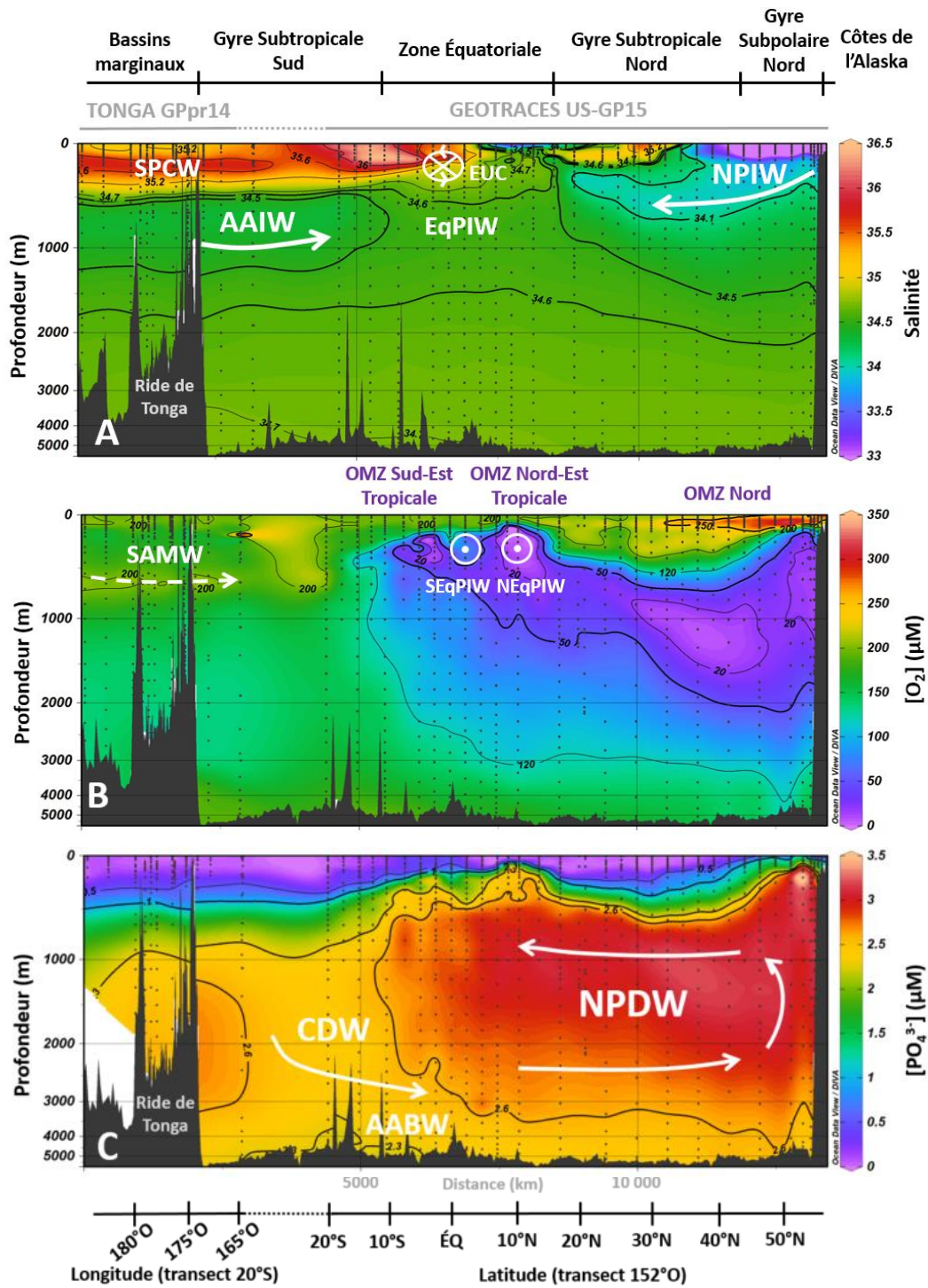


Figure V.3. Distributions spatiales et verticales sur les transects TONGA (20°S) et US-GP15 (152°O) de (A) la salinité, (B) l'oxygène dissous (μM) et (C) les phosphates (μM). Les annotations en caractères blancs indiquent les positions approximatives des masses d'eaux, dont les acronymes sont détaillés dans le texte. Les trois zones de minimums d'oxygène (OMZ) sont indiquées en (B).

majoritairement constitué de *synechococcus* spp, de picoplancton rouge fluorescent, de petits dinoflagellés (4 – 7 μm), de petits coccolithophores (3 – 5 μm) ou de petites diatomées unicellulaires (2 – 15 μm) (Chavez et al., 1990). La fertilisation en nutriments par remontées d'eaux profondes est plus propice à la présence de *synechococcus* par rapport à

prochlorococcus qui se développe moins dans les eaux eutrophes d'upwellings (Paerl et al., 2011). Un export important de COP (jusqu'à $2,5 \text{ mmol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$, Figure V.1.C) est induit par une faible minéralisation des particules, limitée par les conditions hydrodynamiques à l'équateur (advection verticale, Kenyon et al., données non publiées, *GP15 Seminar Series*). Un autre gyre anticyclonique oligotrophe ($[\text{PO}_4^{3-}] < 0,5 \text{ } \mu\text{M}$; Figure V.3C) est localisé dans le Pacifique Sud subtropical ($10,5^\circ\text{S} - 20^\circ\text{S}$). Ce secteur est généralement limité en macronutriments, particulièrement en azote (Bonnet et al., 2008, 2017). Les cyanobactéries (*prochlorococcus* et autre nanoplacton) sont les espèces majoritaires du phytoplancton de ce gyre (Ras et al., 2008). Un export plus important de COP que dans le gyre nord ($> 1 \text{ mmol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$, Figure V.1.C) est observé car l'activité biologique est soutenue par un ensoleillement plus important au sud et/ou une plus faible couverture nuageuse. La radiale du Pacifique Est de GP15 juxtapose celle de la campagne TONGA GPpr14 qui traverse le Pacifique Sud-Ouest sur le transect à 20°S (Figure V.1). Celle-ci s'étend des bassins marginaux Nord-Fidjien ($172^\circ\text{E} - 179,5^\circ\text{O}$) et de Lau ($178^\circ\text{O} - 174^\circ\text{O}$) aux eaux oligotrophes du gyre subtropical sud susmentionné ($174,5^\circ\text{O} - 166,5^\circ\text{O}$). Les eaux peu profondes du bassin de Lau (bassin marginal, $\sim 2000 \text{ m}$) ont récemment été identifiées comme une zone active de volcanisme sous-marin (Bonnet et al., 2017 ; Guieu et al., 2018). Les concentrations en sels nutritifs comme les phosphates y sont quasi nulles dans les eaux superficielles (Figure V.3C). Les concentrations relativement élevées en chl-a observées en surface ($0,04 - 0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; Figure V.1) témoigneraient à la fois de la fertilisation par effet d'îles et d'apports en fer et autres métaux émanant de fluides hydrothermaux. De nombreuses communautés de diazotrophes (cyanobactéries ; Bonnet et al., 2017) ont été observées autour des îles et dans les eaux de surface des bassins marginaux étudiés ici. *Trichodesmium* sp, *prochlorococcus* ou *synechococcus* représentent la majorité des efflorescences phytoplanctoniques de cette zone et sont typiques des eaux oligotrophes du Pacifique Sud limitées en phosphore (Hashihama et al., 2010 ; Mantas et al., 2011).

V.2.2. Masses d'eau et zones de minimums d'oxygène (OMZ)

Les eaux intermédiaires du Pacifique Nord (North Pacific Intermediate Waters, NPIW) présentent des concentrations élevées en nutriments (Key et al., 2002) tel que le montre les teneurs en phosphates ($2,0 - 3,2 \text{ } \mu\text{M}$; Figure V.3C). En effet, ces eaux sont originellement formées en zone HNLC où la consommation en nutriments est limitée (Sarmiento et al., 2004). La Figure V.4 présente les différentes masses d'eaux définies par leur salinité et leur température dans les domaines biogéochimiques étudiés. Les NPIW sont observées entre ~ 300

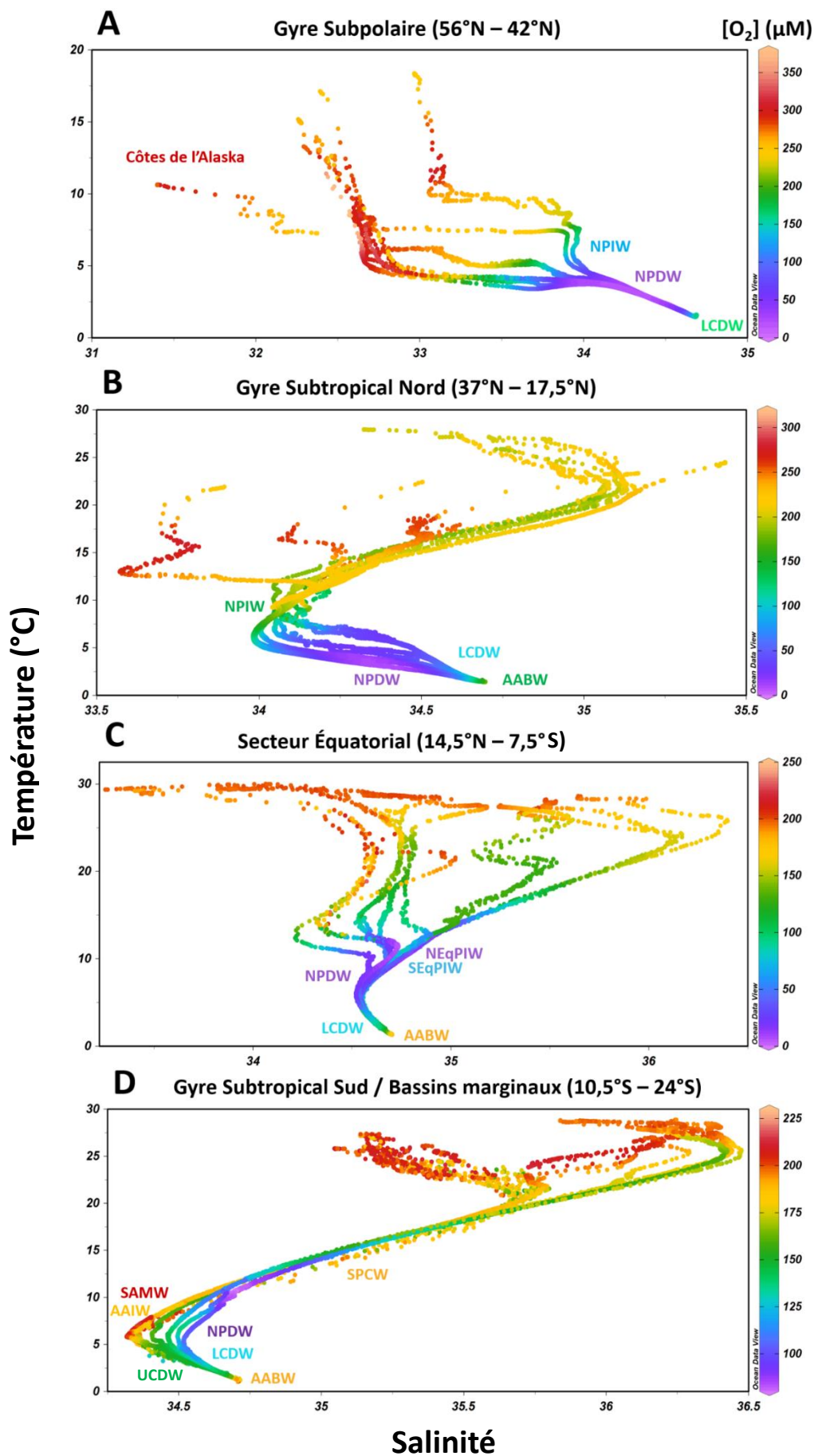


Figure V.4. Diagrammes température-salinité des domaines biogéochimiques étudiés avec le gradient de couleurs correspondant à la concentration en oxygène dissous (μM). Les masses d'eau sont indiquées (voir le texte pour les abréviations). Figure générée sur *Ocean Data View*.

et 800 m de profondeur ($S = 33,9 - 34,1$; $T = 6 - 10$ °C), et se propagent dans le Pacifique Nord vers le sud et l'est (Figure V.3A, Figure V.4A&B). Au dessus de la thermocline dans la zone sud du Pacifique, un maximum de salinité est observé en subsurface, atteignant des valeurs supérieures à 36 dans la partie est du transect (Figure V.3A). En dessous de la thermocline, la salinité diminue avec la profondeur, avec une décroissance plus importante dans la zone Est que dans la zone Ouest. Ces différences en dessous de la thermocline ont été décrites pour les eaux centrales du Pacifique Sud (South Pacific Central Waters, SPCW, $S = 34,4 - 36,4$; $T = 6 - 24$ °C ; Figure V.4D ; Tomczak & Godfrey, 2013). La différenciation des parties Est (ESPCW) et Ouest (WSPCW) est détaillée dans la chapitre précédent et leurs caractéristiques sont décrites dans le Tableau V.1. Les eaux sous-jacentes se caractérisent par la présence d'eaux intermédiaires d'origine australe (Pena et al., 2013). Les eaux modales Subantarctiques (Subantarctic Mode Waters, SAMW, $S = 34,0 - 34,2$; $T = 4 - 9$ °C ; Figure V.4D) sont détectées entre ~300 – 800 m de profondeur ($[O_2] = 200$ µM ; Figure V.3A, Bostock et al., 2013 ; McCartney, 1977). La partie la plus dense des SAMW est constituée des eaux Antarctiques intermédiaires (Antarctic Intermediate Waters, AAIW, $T = 2 - 10$ °C ; Figure V.4D). Celles-ci descendent le long de la colonne d'eau entre 800 et 1400 m, et se caractérisent par un minimum de salinité ($34,3 - 34,5$; Figure V.3A).

Trois zones caractérisées par la présence de minimums d'oxygène (OMZ *Oxygen Minimum Zone*) sont mises en évidence en subsurface sur la radiale US-GP15 (Figure V.3B). Ces zones sont formées par combinaison d'une importante consommation en oxygène lors de la reminéralisation du carbone organique et d'une faible ventilation des masses d'eau. De ce fait, une OMZ est considérée comme une « zone d'ombre » isolée dans la colonne d'eau (Karstensen et al., 2008 ; de Lavergne et al., 2017).

L'OMZ Nord ($15 - 50$ µM- O_2 ; Figure V.3B) est localisée depuis les eaux intermédiaires jusqu'aux eaux profondes du Pacifique (200 – 2000 m ; $55^\circ N - 27^\circ N$). Celle-ci est créée par upwelling des eaux profondes du Pacifique Nord (North Pacific Deep Waters, NPDW, $S = 34,6 - 34,7$; $T = 1,4 - 6,4$ °C ; Figure V.3C ; Figure V.4) qui sont transportées vers le nord par la circulation thermohaline. Lorsque ces eaux denses atteignent le Pacifique Nord, elles remontent la colonne d'eau à partir de ~2500 m jusqu'à 1000 m et se redirigent lentement vers le sud en créant une zone d'ombre (de Lavergne et al., 2017). La NPDW est initialement formée dans le bassin Nord Pacifique, par upwelling et diffusion de la CDW qui pénètre dans le Pacifique Sud avec l'AABW ($[PO_4^{3-}] = 2,1 - 2,3$ µM ; Figure V.2C ; Tomczak & Godfrey, 2013). La remontée

d'eaux profondes riches en nutriments inorganiques au niveau du gyre Subtropical Nord entraîne une production de cellules phytoplanctoniques dont les résidus sont par la suite reminéralisés. L'intense consommation d'oxygène qui accompagne ce mécanisme est à l'origine de la formation de l'OMZ dans ces eaux de l'upwelling avant leur propagation vers le sud (Nishioka et al., 2020 ; Sarmiento et al., 2004).

Les OMZ nord-est et sud-est tropicales sont respectivement situées entre 5-15°N et 2-10°N (Figure V.3B). Ces zones sont créées par le transport d'Ekman des masses d'eau le long des marges de l'Océan Pacifique Est de l'Amérique du Nord et du Sud (Czeschel et al., 2011 ; Karstensen et al., 2008). Le transport d'Ekman est le déplacement des eaux de surface par la force du vent qui induit la remontée d'eaux profondes (vents cycloniques) ou la plongée d'eaux de surface (vents anticycloniques) dans le cas de l'Hémisphère Nord. Les deux OMZ créées se rétrécissent et s'enrichissent en oxygène lors de leurs transports depuis leur formation auprès des continents nord- et sud-américain (Hawco et al., 2016 ; Stramma et al., 2008). Deux composantes des eaux intermédiaires du Pacifique Équatorial (Equatorial Pacific Intermediate Water, EqPIW, $S = 34,5 - 34,6$; $T = \sim 7,5 - 8^{\circ}\text{C}$; Figure V.3A ; Figure V.4D) peuvent également être différenciées par leur concentrations en oxygène dissous. La NEqPIW (Northern EqPIW) et la SEqPIW (Southern EqPIW) se distinguent par leurs teneurs en oxygène respectives de $75 - 125 \mu\text{M}$ et $0 - 75 \mu\text{M}$ (Bostock et al. 2010 ; Figure V.3B). Le Tableau V.1 ci-après compile les données des traceurs physico-chimiques utilisés pour l'identification des masses d'eaux caractérisées dans les zones étudiées de l'Océan Pacifique.

Tableau V.1. Intervalles des données des traceurs physico-chimiques pour les différentes masses d’eaux citées pour le secteur du Pacifique. ^aBostock et al. (2010), ^bTalley et al. (2011), ^cKim & Park (2008), ^dPeters et al. (2018), ^eFourrier et al. (2022), ^fWagener et al. (2018), ^gEmery & Meincke (1986), ^hRafter et al. (2017), ⁱRimbault et al. (2008), ^jHartin et al. (2011), ^kCarter et al. (1986), ^lHayers & Strutton (2013), ^mLocarnini et al. (2018), ⁿKey et al. (2002), ^oFielder & Talley (2006), ^pAnakawa et al. (2009), ^qBehrens et al. (2018), ^rOrsi et al. (1999), ^s(2002), ^tBercovici & Hansell (2016). Les abréviations sont détaillées dans le texte.

Traceur	Masse d'eau	NPIW ^{a, b, c}	EqPIW ^{a, d, e}		SPCW ^{e, f, g, h, i}		SAMW ^{b, j, k, l}	AAIW ^{a, g}	NPDW ^{m, n, o, p, q}	CDW ^{d, r, s, t}		AABW ^{m, n, o, r, s}
			NEqPIW	SEqPIW	WSPCW	ESPCW				UCDW	LCDW	
Salinité		33,9 – 34,1	34,5 – 34,6	34,5 – 34,6	34,5 – 35,8	34,4 – 36,4	34,0 – 34,2	34,3 – 34,5	34,6 – 34,7	34,57	34,73	34,6 – 34,8
Température potentielle θ (°C)		6 – 10	~7,5 – 8		6 – 22	8 – 24	4 – 9	2 – 10	1,4 – 6,4	0 – 2	-1 – 1,5	≤ 0,5
Densité potentielle (σ _θ)		26,7 – 26,8	27,3	27,3	~26,0 – 26,8		26,8 – 27,2	27,06 – 27,40	27,7 – 27,8	27,59	27,79	> 27,8
Oxygène (µM)		0 – 150	0 – 75	75 – 125	~178 – 187		> 200	200 – 250	100 – 135	168	190	190 – 210
Phosphate (µM)		2,0 – 3,2	2,25 – 2,75	2,25 – 2,75	< 0,5		~0,9 – 1,7	1,25 – 2,25	2,4 – 2,8	2,4	2,2	2,1 – 2,3
Nitrate (µM)		25 – 45	35 – 40	30 – 45	< 4		~13 – 24	20 – 35	37 – 40	34,5	31,9	31 – 34
Silicate (µM)		60 – 150	50 – 115	20 – 100	< 2		~4 – 11	5 – 80	150 – 170	77	92	110 – 125
COD historique (µMC) ^t												
COD observé (µMC)		44,1 ± 2,8 (n = 10)	45,4 ± 3,6 (n = 9)	41,3 ± 3,9 (n = 9)	51,2 ± 6,1 (n = 8)	58,2 ± 10,4 (n = 16)	45,3 ± 3,6 (n = 9)	43,3 ± 4,9 (n = 27)	37,0 ± 0,6 (n = 33)	39,3 ± 2,2 (n = 62)	39,6 ± 2,0 (n = 33)	39,8 ± 2,3 (n = 18)

IV.3. Le COD dans l'Océan Pacifique

Les concentrations en COD (μMC) mesurées au cours de cette étude ont été comparées avec les données historiques dans l'Océan Pacifique. Les distributions verticales des concentrations en COD en fonction de la profondeur (m) sont représentées en Figure V.5A. Cette figure comprend les données « historiques » de la campagne CLIVAR P16N (150°W ; base de données OCADS, 2006) et de la campagne OUTPACE (20°S ; base de données LEFE CYBER, 2015) ; ainsi que les données obtenues lors de cette étude (transects GEOTRACES US-GP15 et TONGA). Nos données ont été appariées avec les données historiques et se superposent le long de la colonne d'eau.

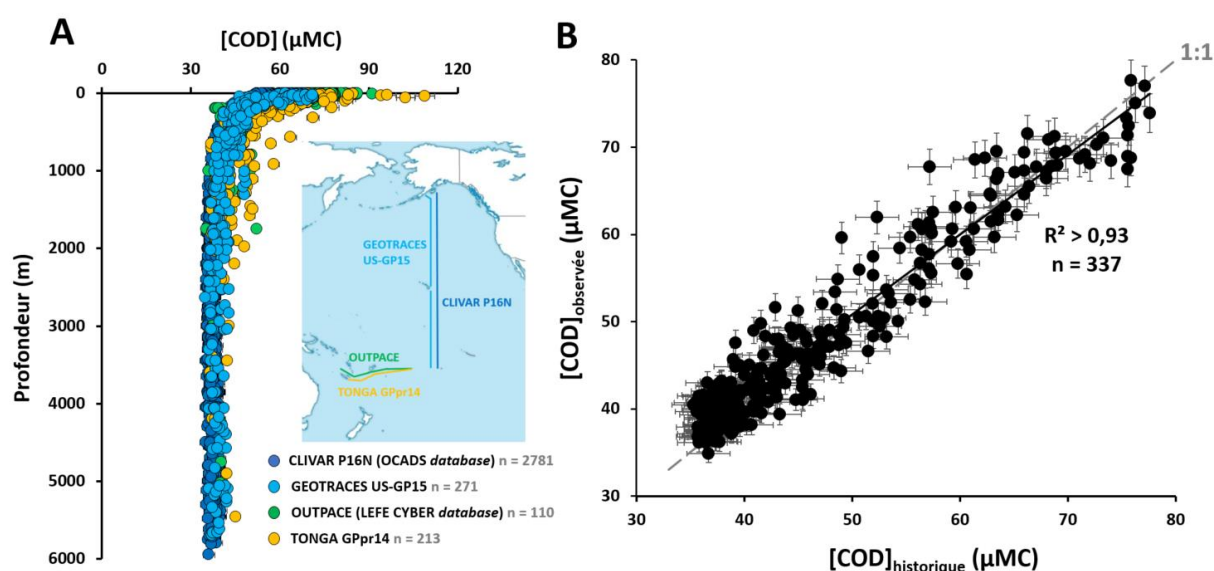


Figure V.5. (A) Profils verticaux du COD (μMC) en fonction de la profondeur (m) pour les campagnes CLIVAR P16N (Swan et al., 2009), OUTPACE (base de données LEFE CYBER), GEOTRACES US-GP15 et TONGA GPpr14. (B) Comparaison entre les jeux de données historiques globales en COD du Pacifique (CLIVAR + OUTPACE) et les données de cette étude (GEOTRACES + TONGA). Les données observées ont été appariées avec les données historiques par stations et profondeurs.

Le diagramme de dispersion de l'ensemble des données appariées ($n = 337$) montre une distribution des points proche de la droite 1:1 en tenant compte des incertitudes de mesures (Figure V.5B). Les déviations observées pour des concentrations de COD correspondant majoritairement aux eaux superficielles (15 – 185 m) et mésopélagiques (200 – 1000 m) pourraient être dues à des évolutions temporelles liées à la production biologique où la dégradation bactérienne (Carlson et al., 2004 ; Cherrier et al., 1996 ; Morris et al., 2005 ; Thingstad et al., 1997). Un coefficient de régression linéaire supérieur à 0,93 rend compte de la forte corrélation entre les concentrations observées et historiques dans les différents domaines biogéochimiques échantillonnés. Cette intercomparaison démontre que les concentrations en

COD mesurées sont en accord avec la littérature, validant l'application de la CES pour l'étude de la MOD en milieu océanique.

IV.4. Réactivité du COD par l'approche des variations de concentrations

Dans la zone étudiée, le maximum de concentration en COD ($108,9 \pm 3,3 \mu\text{MC}$) a été mesuré dans la couche euphotique à 40 m de profondeur ($19,4^\circ\text{S}$; 175°O) dans le bassin de Lau à proximité d'un volcan dont l'activité était récemment arrêtée. Le minimum ($34,9 \pm 1,0 \mu\text{MC}$) a été mesuré à 2633 m de profondeur à la station 39 (20°S ; 152°O) au cours de la campagne GEOTRACES US-GP15 (gyre subtropical sud). L'allure du profil type des concentrations en COD en fonction de la profondeur a permis de mettre en évidence différents pools aux réactivités distinctes. Cette approche est basée sur une représentation verticale de l'abondance de COD dans les eaux de surfaces jusqu'en zone mésopélagique. Une concentration en COD élevée en surface indique la présence de composés facilement assimilables. Une décroissance jusqu'à l'apparition d'un seuil minimal moyen de ces concentrations dans les eaux profondes permet de déceler la part totalement réfractaire du COD marin. Considérant l'uniformité de la concentration du COD en profondeur, une extension à l'ensemble de la colonne d'eau permet de révéler le COD non-réfractaire. Les concentrations en COD non-réfractaire seraient données par l'excédent de COD de surface par rapport aux eaux profondes (Ogawa & Tanoue, 2003). Une représentation similaire est proposée en Figure V.6 à partir des données observées dans l'Océan Pacifique.

La part « **réfractaire** » y est représentée par un intervalle s'étendant depuis la surface jusqu'au fond et dont la limite haute correspond à la concentration moyenne en COD mesurée dans la NPDW, à laquelle 2 écarts types ont été ajoutés pour intégrer 95% des données. Ceci correspond à une concentration de $38,2 \mu\text{MC}$. Cette masse d'eau est la plus ancienne de l'océan global, n'a pas de contact direct avec l'atmosphère et présente des concentrations remarquablement faibles et homogènes en COD. De ce fait, sa concentration en COD est considérée totalement réfractaire à la respiration microbienne dans cette étude. La concentration moyenne estimée dans la NPDW est de $37,0 \pm 0,6 \mu\text{MC}$ ($n = 33$) ce qui est en accord avec la moyenne de $37,0 \pm 1,0 \mu\text{MC}$ ($n = 127$) de Bercovici & Hansell (2016) rapportée dans le Tableau V.1. Cette concentration a donc été utilisée pour la définition opérationnelle de la réfractabilité du COD (Figure V.6).

Une composante « labile » seule est difficile à définir car ses composés ont un temps de résidence de l'ordre de quelques minutes à quelques heures dans l'océan de surface. Cette

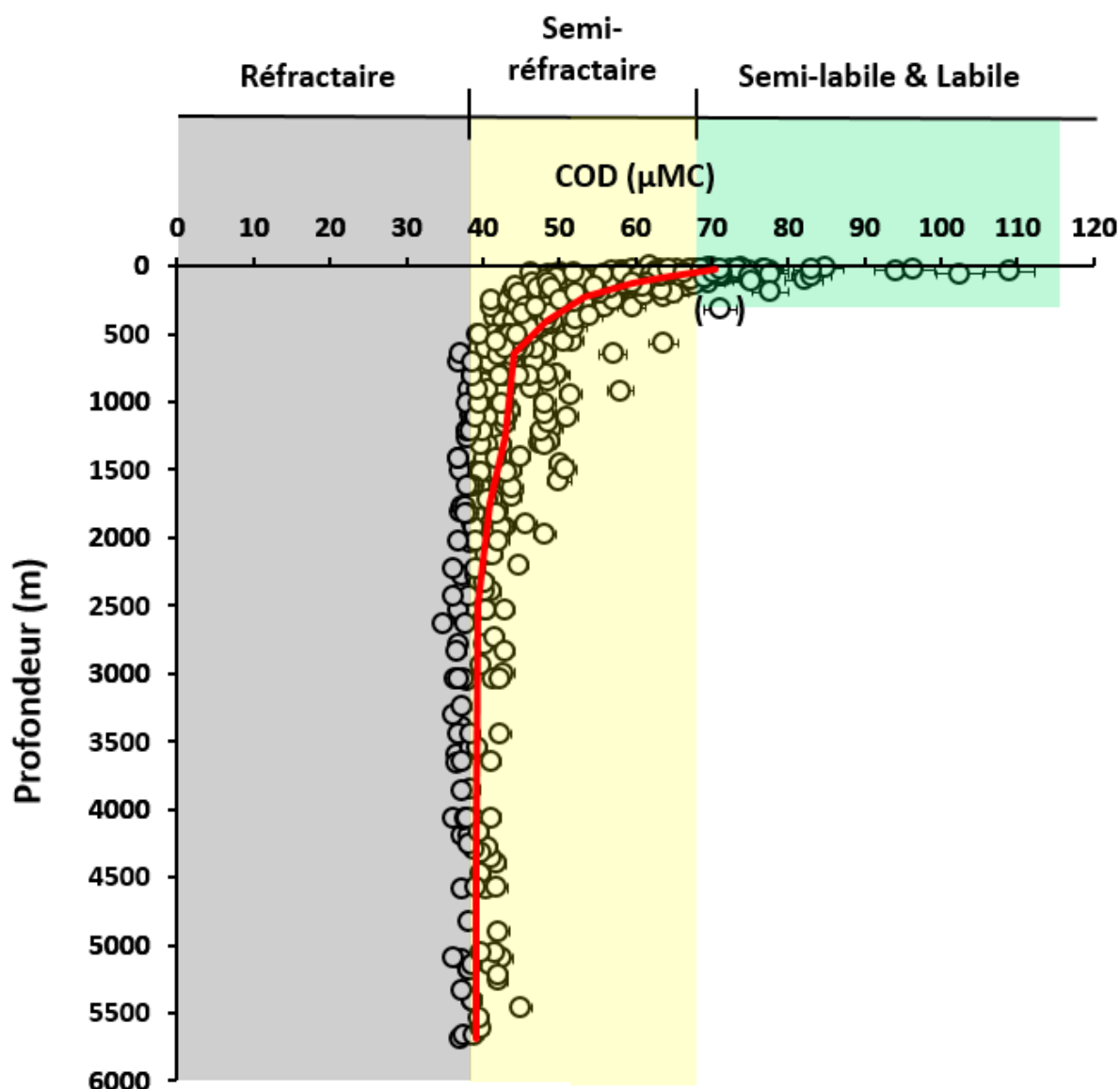


Figure V.6. Profil vertical de la concentration (μMC) en carbone organique dissous (COD) en fonction de la profondeur (m) dans l'Océan Pacifique (GEOTRACES US-GP15 & TONGA ; $n = 484$). La courbe rouge représente la concentration en COD moyennée par intervalle de profondeur. Les aires colorées sont attribuées en fonction de la réactivité du COD. La part « semi-labile & labile » est disposée depuis la surface jusqu'à la profondeur maximale correspondant à 10% du maximum de concentration en chlorophylle-a sur les deux sections étudiées. La part « réfractaire » est basée sur la concentration moyenne en COD ($\pm 2\sigma$) dans la masse d'eau la plus ancienne de l'océan (Eau Profonde du Pacifique Nord, NPDW). Le point entre parenthèses a été mesuré dans le bassin de Lau ; l'excès de concentration à cette profondeur pourrait s'expliquer par « effet d'îles » et n'est donc pas compris dans les aires de couleurs.

composante est donc incluse dans la part « **semi-labile et labile** ». Celle-ci est représentée par un intervalle s'étendant depuis la surface jusqu'à la profondeur correspondant à 10% du maximum de chl-a, au regard de l'ensemble des domaines biogéochimiques identifiés. Ce pourcentage a été choisi car il estime la limite de profondeur d'export de MO dans l'océan (Owens et al., 2015). Cette profondeur maximale est située à 213 m. La borne supérieure de

concentration en COD pour cet intervalle correspond à la concentration maximale mesurée (+ 2σ soit 115,5 μMC). En dessous de la PPZ (Figure V.1C), une absence totale de composés labiles et semi-labiles est considérée. La borne inférieure de la part « semi-labile et labile » soit la limite supérieure de la part « **semi-réfractaire** » est donc la concentration en COD la plus élevée observée (+ 2σ) en dessous de la PPZ (soit 67,5 μMC). Un point n'est pas pris en compte dans la définition des bornes. Celui-ci est mis entre parenthèses sur la Figure V.6. La concentration anormalement élevée (71,2 ± 2,1 μMC à 320 m) a été mesurée dans le bassin de Lau et est possiblement due à « l'effet d'îles ». La limite inférieure de la part « semi-réfractaire » correspond à la limite haute de la part réfractaire. Ce type de représentation est critiquable car la réactivité de la MOD ne pourrait être uniquement décrite au regard des variations de concentrations en COD le long de la colonne d'eau. Elle est cependant couramment utilisée (Benner et al., 1997 ; Davis & Benner, 2007 ; Jiao et al., 2010 ; Ogawa & Tanoue, 2003 ; Shen & Benner, 2018).

V.5. Minéralisation bactérienne du COD

Différents processus contrôlent la distribution du COD. L'UAO représente la consommation d'oxygène intégrée par les bactéries hétérotrophes dans la décomposition/minéralisation de la MO. Celle-ci a été calculée comme la différence entre la concentration à saturation en oxygène, qui est fonction de la température et de la salinité (Weiss, 1970) ; et la concentration en oxygène mesurée (Benson & Krause, 1984). La minéralisation de COD labile, semi-labile et semi-réfractaire peut être observée par une décroissance linéaire ($R^2 = 0,44$; p-valeur < 0,05) du tracé de la concentration en COD avec l'augmentation de l'UAO jusqu'à 120 μM (Figure V.7) (1 – 800 m de profondeur). Une respiration redfieldienne totale de la MO biogénique par les bactéries hétérotrophes a été décrite à partir de la réaction suivante : $C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P + 138 O_2 \rightarrow 106 CO_2 + 16 HNO_3 + H_3PO_4 + 122 H_2O$ (Redfield et al., 1963). Si l'on considère la relation stœchiométrique $138 O_2 \rightarrow 106 CO_2$, que l'oxygène consommé (ΔO_2) correspond à l'UAO et que la MO respirée est particulaire et dissoute (COP + COD), le rapport $\frac{\Delta(COP+COD)}{\Delta O_2} = \frac{106}{138} = 0,768$ (équation 1) permet d'estimer le pourcentage MO soutenant la respiration microbienne dans l'océan. Par ailleurs, par application à la zone d'étude, la pente de la droite de la concentration en COD en fonction de l'UAO dans l'Océan Pacifique permet d'estimer le taux de COD respiré.

D'après la Figure V.7, $\left| \frac{\Delta[COD]_{global}}{\Delta[O_2]} \right| = 0,22$ (équation 2).

La contribution du COD à la respiration microbienne de la MO (%COD_{remin}) peut donc être estimée par une règle de trois :

$$\text{Donc \%COD}_{\text{remin}} = \frac{0,22}{0,768} \times 100 = 28,6 \pm 3,0 \, \%$$

Le COD soutient environ 29% de la reminéralisation microbienne dans l'Océan Pacifique.

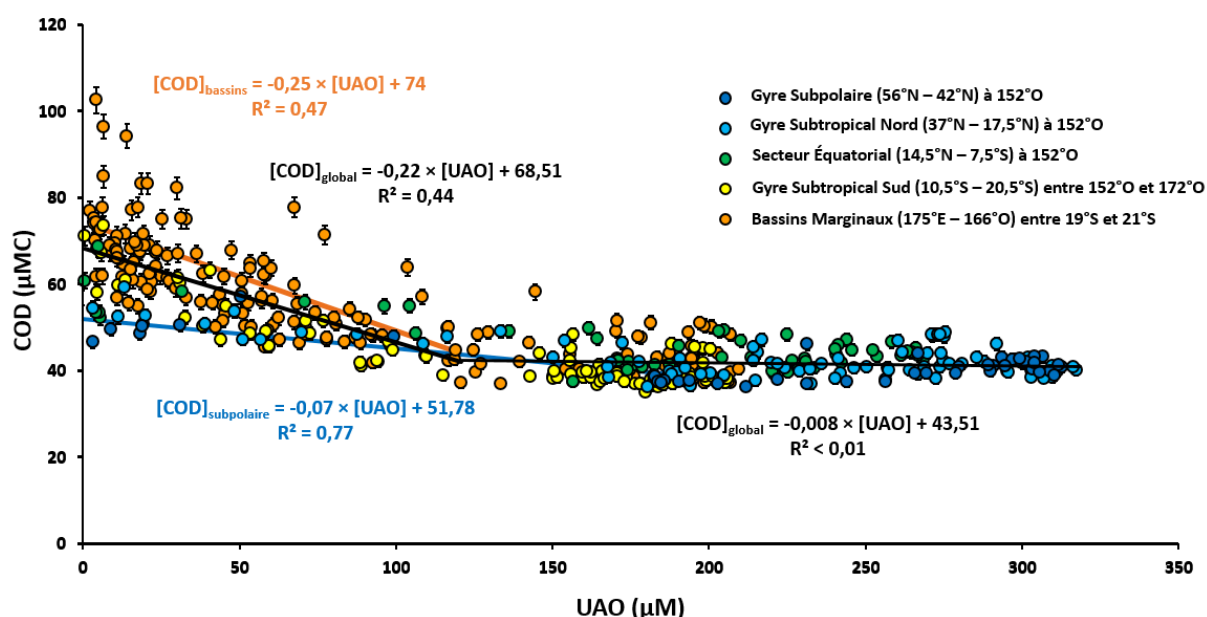


Figure V.7. Diagramme de dispersion de la concentration (µMC) en carbone organique dissous (COD) en fonction de l'utilisation apparente de l'oxygène (UAO, µM) dans l'Océan Pacifique (transects GEOTRACES US-GP15 & TONGA) par domaines biogéochimiques. Les données ont été séparées entre une faible UAO (< 120 µM) et une UAO élevée (> 120 µM). Les corrélations associées sont indiquées.

À des valeurs en UAO supérieures à 120 µM de O₂ (> 800 m) les concentrations en COD varient peu, avec une moyenne de $41,5 \pm 3,0$ µMC (Figure V.7). Ceci est en accord avec l'hypothèse de l'existence d'un COD de nature majoritairement réfractaire à la respiration microbienne (Druffel et al., 1989 ; Hansell & Carlson, 1998). Le temps de dégradation du COD par la respiration microbienne dépasse l'échelle de temps de renouvellement des eaux profondes.

Des disparités de la distribution des concentrations en COD en fonction de l'UAO peuvent être observées par domaines biogéochimiques. La distribution des concentrations en COD du gyre subpolaire semble la moins impactée par l'activité microbienne. En effet, l'intervalle de concentrations en COD ($57,0 \pm 1,7$ µMC - $36,1 \pm 1,1$ µMC) respectivement à 1,8 µM et 50,4 µM d'UAO est moins large que dans le cas des bassins marginaux du Pacifique Sud (Figure V.7). L'intervalle de concentrations en COD pour les bassins Nord Fidjien et de

Lau s'étend de $102,5 \pm 3,1 \mu\text{MC}$ à $37,0 \pm 1,1 \mu\text{MC}$ respectivement à $4,3 \mu\text{M}$ et $133,6 \mu\text{M}$ d'UAO (Figure V.7). La reminéralisation bactérienne semble plus intense dans la dégradation de la MO dans ce secteur de l'Océan Pacifique ($\% \text{COD}_{\text{remin}} > 32 \%$). Une part plus importante de composés labiles, semi-labiles et semi-réfractaires dans ces zones peu profondes et fertilisées par hydrothermalisme (Guieu et al., 2018) pourrait expliquer les différences observées avec la zone HNLC et les eaux sous-jacentes du Pacifique Nord. La minéralisation bactérienne est potentiellement catalysée par la température ce qui expliquerait l'absence de contribution du COD à la reminéralisation ($\left| \frac{\Delta[\text{COD}]_{\text{subpolaire}}}{\Delta[\text{O}_2]} \right| < 0,1$; Figure V.7) en zone subpolaire ($3,8 - 12,9^\circ\text{C}$). Le secteur équatorial et les gyre subtropicaux nord et sud peuvent être considérés à des niveaux intermédiaires de reminéralisation bactérienne (Figure V.7) au regard des deux extrêmes susmentionnés. La seule description de la réactivité du COD par domaines avec l'UAO reste néanmoins incomplète.

V.6. Fractionnement du COD par domaines biogéochimiques du Pacifique

Pour étudier la réactivité du COD à partir des eaux de surface dans l'Océan Pacifique, le fractionnement en taille de celui-ci est représenté au sein des cinq domaines biogéochimiques étudiés (Figure V.8). Les diagrammes proposés couvrent une part de la colonne d'eau à partir de la surface jusqu'à la profondeur maximale moyenne correspondant à 10% du maximum de chl-a, par domaine biogéochimique identifié. La Figure V.8A présente la concentration en COD (μMC) total et le détail par fraction de tailles (kDa). Les concentrations représentées sont les moyennes intégrées par intervalles de profondeurs homogènes à $\pm 2\sigma$. Chaque concentration moyenne intégrée a été calculée telle que :

$$[\text{COD}]_{\int_0^{ppz}} = \frac{\sum([\text{COD}]_i \times \Delta p_i)}{\sum \Delta p_i} \text{ (équation 3) où } p \text{ représente la profondeur en mètres et } i \text{ un intervalle de profondeur.}$$

Des tests t de Student non appariés ont été effectués pour comparer les concentrations en COD de chaque domaine biogéochimique deux à deux. À l'issue de ces tests, il apparaît une variabilité interdomaine en termes de concentrations moyennes en COD. Le gyre subpolaire et le secteur équatorial présentent des teneurs en COD statistiquement identiques (valeur $p < 0,05$; intervalle de confiance 95%) et sont en moyenne les domaines les plus appauvris en COD ($54,0 \pm 1,2 \mu\text{MC}$ et $57,1 \pm 1,4 \mu\text{MC}$ respectivement). Les eaux des bassins marginaux sont les plus enrichies ($66,2 \pm 2,1 \mu\text{MC}$), ces concentrations différant statistiquement de tout les autres

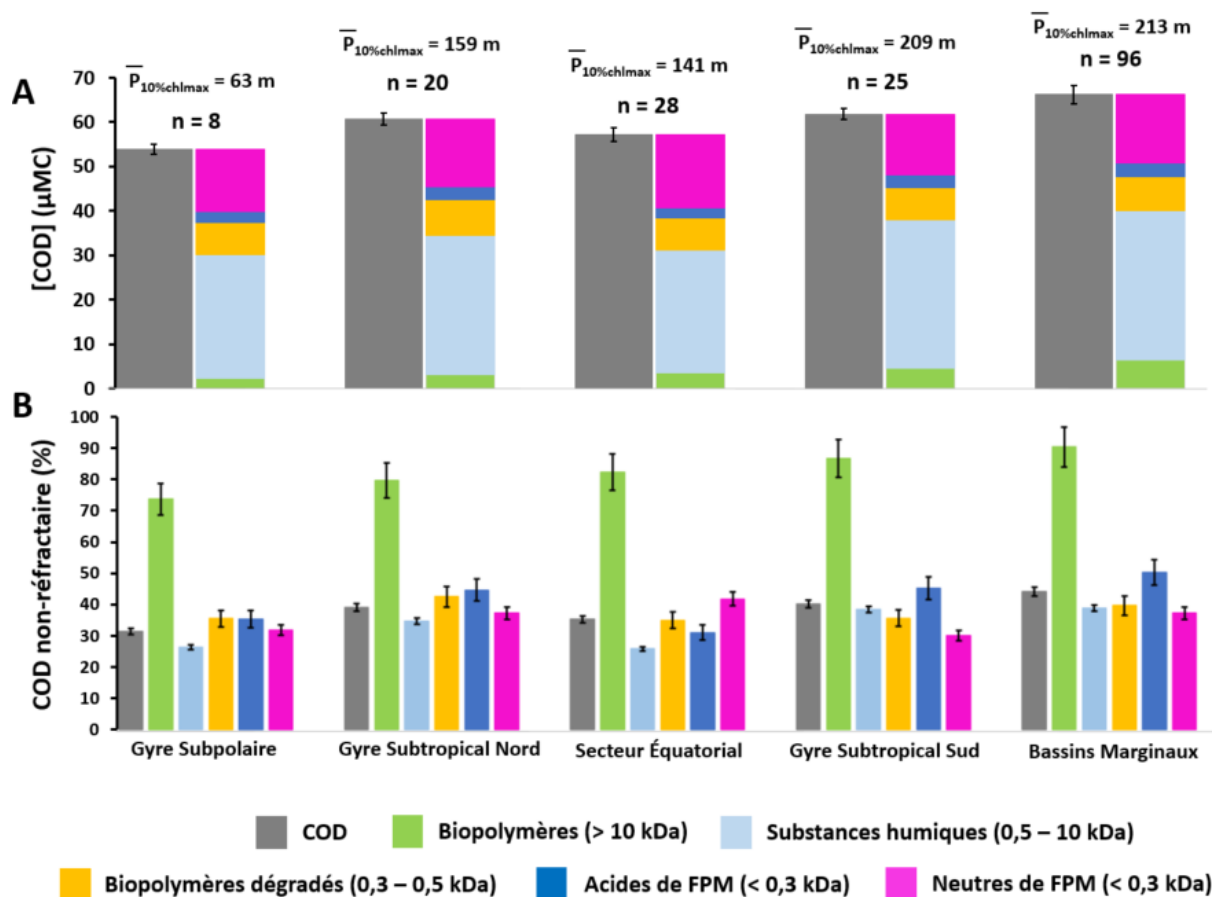


Figure V.8. Fractionnement du carbone organique dissous (COD) par taille (kDa) en fonction du domaine biogéochimique dans la colonne d'eau à partir de la surface jusqu'à une profondeur moyenne à 10% du maximum de chlorophylle-a. Le fractionnement est représenté en concentration (µMC) de COD au sein des fractions (A) et en pourcentage de COD non-réfractaire (B).

domaines biogéochimiques (valeur $p > 0,05$; intervalle de confiance 95%). Les deux gyres subtropicaux présentent également des teneurs en COD statistiquement identiques (valeur $p < 0,05$; intervalle de confiance 95% ; $60,7 \pm 1,4 \mu\text{MC}$ au nord et $61,8 \pm 1,3 \mu\text{MC}$ au sud). Ceci témoigne de la présence de communautés cyanobactériennes équivalentes pour ces deux domaines. De même, le fractionnement du COD par taille est remarquablement équivalent au sein de ces deux domaines (Figure V.8A).

Tout domaine confondu, les SH représentent la fraction majoritaire du COD avec une contribution moyenne de $51,4 \pm 3,3 \%$ ($n = 177$). Les plus faibles concentration en SH sont mesurées dans le gyre subpolaire ($27,9 \pm 1,1 \mu\text{MC}$, $n = 8$) et le secteur équatorial ($27,7 \pm 2,1 \mu\text{MC}$, $n = 39$). Une quasi-absence de variation des contributions des fractions des biopolymères (BP) dégradés (*biopolymers by-products*, BB) ($12,5 \pm 2,5 \%$) et des acides de FPM ($4,4 \pm 1,1 \%$) au COD global par domaines est observée. Certaines disparités dans le fractionnement en taille du COD peuvent néanmoins être identifiées en fonction des domaines. En moyenne, deux fois plus de BP ont été mesurés au sein des bassins marginaux du Pacifique Sud-Ouest Tropical

($6,4 \pm 2,1 \mu\text{MC}$, $n = 96$) que dans les autres domaines ($3,4 \pm 1,1 \mu\text{MC}$, $n = 81$). Les molécules neutres de FPM présentent une plus grande contribution au COD global dans le secteur équatorial ($28,9 \pm 2,1 \%$) qu'en moyenne dans toutes les autres régions océaniques ($24,2 \pm 2,2 \%$).

Pour distinguer les différences de réactivité par le fractionnement en taille du COD, le pourcentage de COD non-réfractaire est représenté en Figure V.8B par fraction au sein des domaines étudiés. Celui-ci est calculé comme la différence entre le COD total du domaine et celui du COD moyen de la NPDW ($\text{COD}_{\text{non-réfractaire}} = \text{COD}_{\text{total}} - \text{COD}_{\text{NPDW}}$). Le calcul a été effectué de la même manière pour les différentes fractions de tailles. Le gyre subpolaire et le secteur équatorial présentent les plus faibles contenus en COD non-réfractaire avec des taux respectifs de $31,4 \pm 0,9 \%$ et $35,2 \pm 1,1 \%$. Ces contenus sont statistiquement différents de ceux des gyres subtropicaux et des bassins marginaux (valeur $p < 0,05$; intervalle de confiance 95%). La fraction des BP semble la plus réactive avec $82,5 \pm 4,8 \%$ de COD non-réfractaire en moyenne sur l'ensemble des domaines du Pacifique. À l'inverse, les SH présentent les plus faibles taux de COD non-réfractaire (moyenne $32,8 \pm 5,4 \%$). Les bassins marginaux contiennent le plus haut pourcentage de BP non-réfractaires avec une moyenne de $90,4 \pm 6,3 \%$. Un maximum de molécules neutres de FPM non-réfractaires est observé dans le secteur équatorial ($41,7 \pm 2,2 \%$). De même, ce secteur est relativement appauvri en SH non-réfractaires ($25,8 \pm 0,7 \%$) et en acides de FPM non-réfractaires ($30,9 \pm 2,5 \%$) par rapport aux moyennes dans les autres domaines ($34,5 \pm 4,1 \%$ pour les SH et $43,8 \pm 4,3 \%$ pour les acides de FPM).

La présence de sels nutritifs fertilise les eaux de surface du secteur équatorial et du gyre subpolaire par upwelling. Ceci induit une production de cellules phytoplanctoniques ($\text{chl-a} > 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$) relativement élevée par rapport à celle des gyres subtropicaux ($< 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$) (Figure V.1). Un export rapide des cellules denses produites en surface a lieu hors des gyres subtropicaux. De plus, la présence de courants importants en subsurface à l'équateur accentuerait cet export. Une zone productive où de grosses cellules sont rapidement exportées n'est pas favorable à la production de plus de COD. Par ailleurs, les différences sectoriales observées dans le fractionnement du COD témoigneraient d'une plus importante production de matière protéinique et carbohydratée de HPM en surface dans les bassins marginaux Nord-Fidjien et de Lau, et/ou d'une dégradation moindre de ces composés. **Les molécules de HPM pourraient s'accumuler et se régénérer au sein des gyres subtropicaux et de manière importante dans les bassins marginaux par l'absence d'export par advection. De plus, une dégradation très rapide des SH non-réfractaires à l'équateur induirait la production de**

molécules neutres et FPM plutôt que d'acides de FPM, ce qui contraste avec les gyres subtropicaux (Fourrier et al., 2022a). Cette hypothèse expliquerait la plus forte contribution de molécules neutres de FPM au pool global de COD et la prépondérance de SH plus réfractaires au niveau de l'équateur et du gyre subpolaire.

V.7. Fractionnement du COD par masses d'eau dans le Pacifique en relation avec l'hydrographie

De la même manière qu'elles peuvent être identifiées au moyen de traceurs physico-chimiques, les masses d'eaux océaniques ont des concentrations caractéristiques en COD. Le Tableau V.1 présente les concentrations « historiques » en COD (μMC) de l'Océan Pacifique. Bercovici & Hansell (2016) ont renseigné les concentrations en COD des eaux profondes circumpolaires supérieures et inférieures (UCDW et LCDW), des AABW et des NPDW avec une grande résolution. Pour ces quatre masses d'eaux, les concentrations en COD mesurées à partir des échantillons des campagnes GEOTRACES US-GP15 et TONGA sont concordantes avec la littérature en tenant compte des écarts types. Ces concentrations sont également renseignées dans le Tableau V.1, au même titre que sept autres masses d'eaux identifiées dans la zone d'étude.

Pour étudier la réactivité du COD au sein des différentes masses d'eaux dans l'Océan Pacifique, le fractionnement en taille (μMC , Figure V.9A) et la contribution (%) de chaque fraction (Figure V.9B) de celui-ci est représenté en fonction du $\Delta^{14}\text{C}$ (‰). Cette variable est un indicateur de datation des masses d'eaux. L'échelle proposée tient compte des études de Druffel et al. (2019, 2021) et Druffel & Griffith (2015) qui ont renseigné le $\Delta^{14}\text{C}$ dans le COD de l'Océan Pacifique. Une estimation de l'âge moyen du COD des masses d'eau est également renseignée. Cet âge a été calculé selon l'équation de Hawco et al. (2018) qui tient compte du $\Delta^{14}\text{C}$ « préformé » de l'Atlantique Nord (Matsumoto, 2007) :

$$\hat{\text{Age}} = -8033 \times \ln (1 + 0,001 \times (\Delta^{14}\text{C} + 67)).$$

Dans la zone d'étude, les eaux les plus enrichies en COD sont les ESPCW ($58,2 \pm 10,4$ μMC , $n = 16$, Pacifique Sud-Ouest Tropical ; Figure V.9A). Les plus appauvries sont celles des NPDW ($37,0 \pm 0,7$ μMC , $n = 33$; Figure V.9A). Ces deux masses d'eaux ont des $\Delta^{14}\text{C}$ respectifs moyens de ~ -255 ‰ et ~ -550 ‰ attestant d'une nette différence d'âge entre elles (> 3500 ans). Une diminution globale des concentrations en COD est observée avec une diminution en $\Delta^{14}\text{C}$ par masse d'eau, soit avec leur vieillissement. En considérant le modèle d'âge (Hawco et al., 2018) et une dégradation du COD suivant une cinétique de premier ordre :

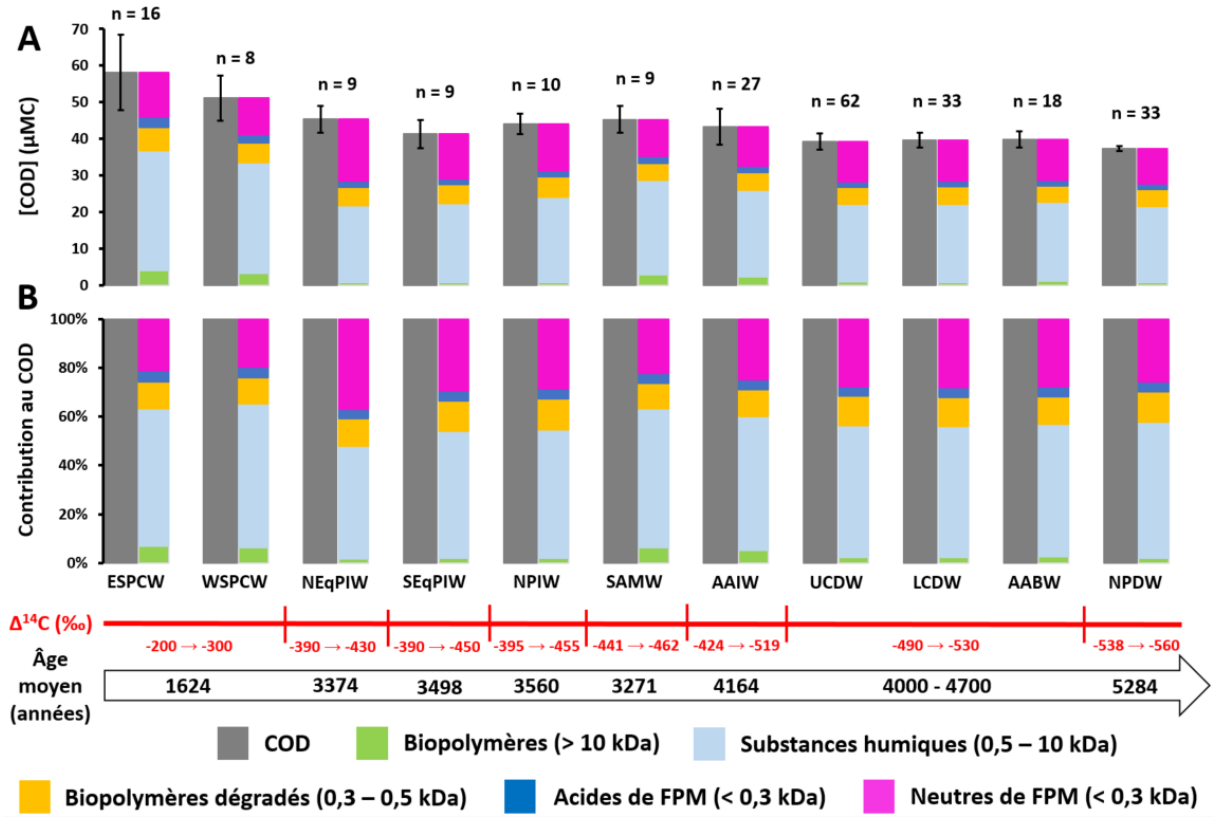


Figure V.9. Fractionnement du carbone organique dissous (COD) par taille (kDa) en fonction des masses d'eau classées selon leur $\Delta^{14}\text{C}$ (‰) décroissant (conformément à Druffel & Griffith, 2015 ; Druffel et al., 2019, 2021). L'âge moyen (années) est également renseigné selon le modèle de Hawco et al. (2018). Le fractionnement est représenté en concentration (μMC) de COD au sein des fractions (A) et en pourcentage de contribution au COD (B).

$[\text{COD}]_t = [\text{COD}]_0 \times e^{-k\Delta t}$ (équation 4) où k représente la constante de dégradation du COD dans le bassin. En développant pour isoler cette constante :

$$\frac{[\text{COD}]_t}{[\text{COD}]_0} = e^{-k\Delta t} \text{ (équation 5)}$$

$$\ln\left(\frac{[\text{COD}]_t}{[\text{COD}]_0}\right) = -k\Delta t \text{ (équation 6)}$$

$$k = \frac{\ln\left(\frac{[\text{COD}]_t}{[\text{COD}]_0}\right)}{-\Delta t} \text{ (équation 7)}$$

Si l'on considère l'état initial $[\text{COD}]_0 = [\text{COD}]_{\text{ESPCW}}$ et l'état final $[\text{COD}]_t = [\text{COD}]_{\text{NPDW}}$; avec $\Delta t = \text{âge}(\text{NPDW}) - \text{âge}(\text{ESPCW})$;

$$\text{application numérique (A.N) : } k = \frac{\ln\left(\frac{37,0}{58,2}\right)}{-(5284-1624)} = (1,24 \pm 0,60) \times 10^{-4} \text{ an}^{-1}.$$

À partir de cette constante, il est possible de vérifier si le modèle cinétique choisi est justifié pour décrire la dégradation du COD dans l'Océan Pacifique. La vérification peut être réalisée en appliquant l'équation 4, avec $[\text{COD}]_0$ correspondant à la concentration en COD observée (mesurée) par CES, $[\text{COD}]_t$ la concentration calculée par application du modèle cinétique de

premier ordre et $\Delta t = \text{âge}(\text{masse d'eau}) - \text{âge}(\text{ESPCW})$. Les résultats de l'application du modèle d'ordre 1 sont présentés sur la Figure V.10, sous la forme d'un diagramme de dispersion de la concentration (μMC) en COD calculée à partir du modèle de dégradation du COD choisi dans l'Océan Pacifique avec la constante de dégradation estimée (équation 7).

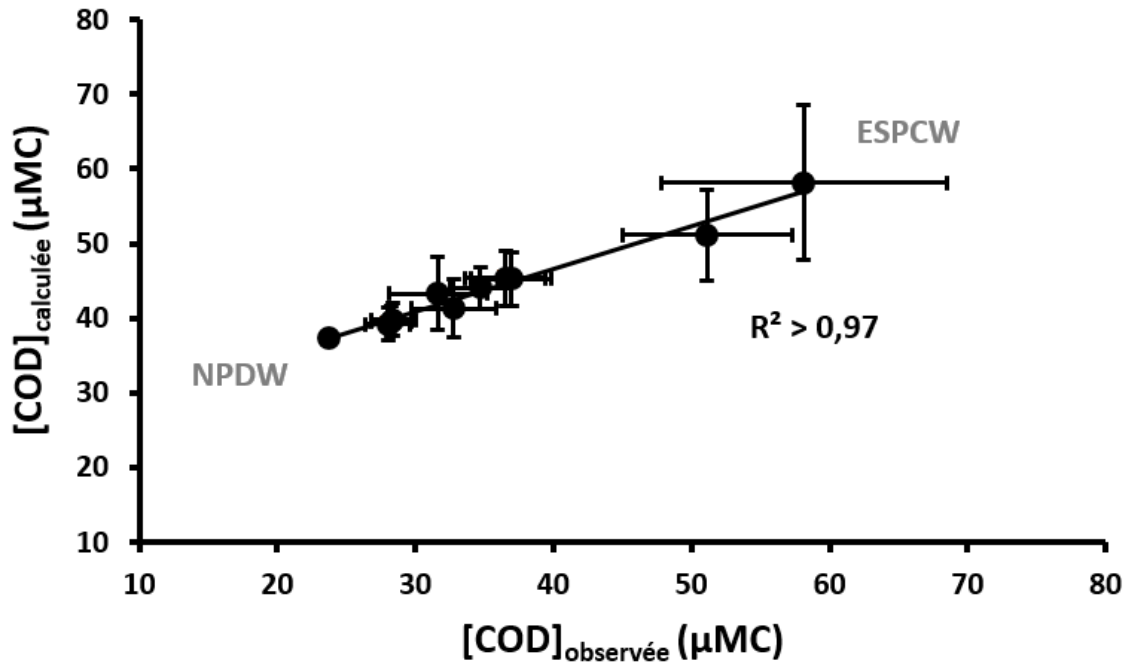


Figure V.10. Concentration (μMC) en carbone organique dissous (COD) calculée à partir du modèle de dégradation du COD dans l'Océan Pacifique pour une cinétique de premier ordre avec une constante de dégradation de $1,24 \times 10^{-4} \text{ an}^{-1}$ en fonction de la concentration (μMC) en COD mesurée par CES au sein des différentes masses d'eaux de la zone d'étude. La masse d'eau la plus jeune (ESPCW, *East South Pacific Central Waters*) et la plus ancienne (NPDW, *North Pacific Deep Waters*) conformément à Druffel & Griffith, 2015 ; Druffel et al., 2019, 2021 sont repérées par les extremums de concentrations de part et d'autre de la droite de corrélation.

La corrélation ($R^2 > 0,97$; Figure V.10) justifie le choix du modèle cinétique de premier ordre pour décrire la dégradation du COD avec le vieillissement des masses d'eau dans l'Océan Pacifique.

À partir de cette constante, il est possible d'estimer la quantité annuelle ($\Delta t = 1 \text{ an}$) de COD dégradée $[COD]_{\text{dégradé}} = \Delta[COD] = [COD]_0 - [COD]_t$ (équation 8)

D'après l'équation 4 : $[COD]_t = [COD]_0 \times e^{-k\Delta t}$

Donc $[COD]_{\text{dégradé}} = [COD]_0 - ([COD]_0 \times e^{-k\Delta t})$ (équation 9)

$[COD]_{\text{dégradé}} = [COD]_0 \times (1 - e^{-k\Delta t})$ (équation 10)

A.N : $[COD]_{\text{dégradé}} = 58,2 \times 10^{-6} \times (1 - e^{-1,24 \times 10^{-4} \times 1}) = (7,2 \pm 0,3) \times 10^{-9} \text{ molC L}^{-1}$.

Si l'on considère que la concentration en COD réfractaire (NPDW) est à l'équilibre ($\frac{d[COD]}{dt} =$

0), la production de COD est alors égale à la dégradation ; et chaque année $7,2 \times 10^{-9} \text{ molC L}^{-1}$ sont également produits ($[\text{COD}]_{\text{dégradé}} = [\text{COD}]_{\text{produit}}$).

En extrapolant à l'échelle de l'océan global dont le volume ($V_{\text{océan}}$) a été évalué à $1,332 \times 10^{21}$ litres (Aumont, 1998), il est possible d'estimer la contribution du COD réfractaire à la pompe microbienne de carbone :

$[\text{COD}]_{\text{pompe microbienne}} = [\text{COD}]_{\text{produit}} \times M(\text{C}) \times V_{\text{océan}}$ (équation 11) où $M(\text{C})$ est la masse molaire du carbone ($12,011 \text{ g mol}^{-1}$)

A.N : $[\text{COD}]_{\text{pompe microbienne}} = 7,2 \times 10^{-9} \times 12,011 \times 1,332 \times 10^{21}$

$[\text{COD}]_{\text{pompe microbienne}} = (1,2 \pm 0,3) \times 10^{14} \text{ gC an}^{-1}$.

La production de COD réfractaire ou la contribution du COD à la pompe microbienne de carbone est donc estimée à $0,12 \pm 0,03 \text{ GtC an}^{-1}$. Ce flux est du même ordre de grandeur que le flux d'enfouissement du COP global ($0,1 \text{ GtC an}^{-1}$; Jiao et al., 2010).

Parmi les fractions composant le COD, les BP sont plus abondants au sein des masses d'eaux les plus jeunes ($4,1 \pm 2,3 \text{ } \mu\text{MC}$ pour la ESPCW et $3,2 \pm 1,5 \text{ } \mu\text{MC}$; Figure V.9A). Cette fraction de HPM est quasi inexistante au sein de la NPDW ($0,6 \pm 0,5 \text{ } \mu\text{MC}$ pour une contribution de $1,7 \pm 0,1 \%$ au COD global, $n = 33$; Figure V.9A&B). Une décroissance continue des BP est observée avec l'âge des eaux profondes à l'exception des eaux intermédiaires équatoriales (NEqPIW et SEqPIW) et nordique (NPIW), où leurs concentrations sont inférieures à $0,8 \pm 0,3 \text{ } \mu\text{MC}$ en moyenne (contribution au COD de $1,8 \pm 0,1 \%$, $n = 28$, Figure V.9B). Une dégradation des SH est observée depuis les masses d'eaux les plus jeunes (contribution au COD de $57,7 \pm 1,4 \%$; $n = 24$) jusqu'à atteindre une contribution relativement stable au COD ($54,6 \pm 0,5 \%$; $n = 173$) dès la AAIW (~ 4164 ans ; Figure V.9B). Dans le même temps, la contribution des molécules neutres de FPM au COD global passe de $20,3 \pm 0,7 \%$ à $26,9 \pm 1,1 \%$ (Figure V.9B). Ces résultats semblent indiquer que **des molécules de HPM ou de poids moléculaires intermédiaires semblent se dégrader en molécules de FPM hydrophiles (neutres) au cours du vieillissement de la MOD**. Certaines anomalies sont observables dans les contributions des SH et des neutres de FPM au COD au sein des eaux intermédiaires équatoriales et nordique par rapport aux contributions moyennes attendues (Figure V.9). Les SH ont une contribution au COD plus faible dans les NEqPIW ($46,4 \pm 2,3 \%$, $n = 9$), les SEqPIW ($52,2 \pm 1,3 \%$, $n = 9$) et les NPIW ($52,6 \pm 0,8 \%$, $n = 10$) en comparaison aux autres masses d'eau ($55,7 \pm 1,4 \%$, $n = 216$) (Figure V.9B). D'autre part, il apparaît que les contribution des molécules neutres de FPM pour les mêmes masses d'eaux excèdent la contribution moyenne

des autres, évaluée à $24,7 \pm 2,8$ % (NEqPIW : $37,2 \pm 2,5$ % ; SEqPIW : $29,5 \pm 1,0$ % ; NPIW $28,7 \pm 0,9$ %).

Comme décrit précédemment, les eaux de la NEqPIW et de la SEqPIW présentent les minimums d'oxygène caractéristiques des OMZ Nord-Est et Sud-Est Tropicales. Ces deux zones particulières seraient un siège de transformation de la MOD induisant une production de molécules neutres de FPM l'emportant sur la production de BP et de SH de HPM. Les OMZ se forment dans les domaines où le renouvellement des masses d'eaux est relativement lent. Alors que le processus d'humification est un mécanisme lent, une dégradation rapide du matériel particulaire soutenue par une importante consommation d'oxygène entraînerait une production importante de composés de FPM. En effet, ces eaux ont pour origine le bord ouest américain où des upwellings fertilisent les eaux de surface en nutriments. Cette fertilisation catalyse la production primaire induisant des efflorescences de phytoplancton. Celui-ci est exporté vers la zone mésopélagique, siège d'une intense reminéralisation à l'origine des minimums d'oxygène observés. Par ailleurs, les eaux de la NPIW sont issues du mélange du courant chaud de Kuroshio et du courant froid de l'Ora-shio (Shcherbina et al., 2003). De par la faible vitesse de formation de ces eaux (Talley et al., 2003), la reminéralisation entraînant une intense consommation en oxygène dissous le long de la marge du Pacifique Nord excède les concentrations en O_2 des NPIW. Ceci induit une diminution en $[O_2]$ des NPIW depuis sa zone de formation en mer d'Okhotsk jusqu'à $\sim 20^\circ N$ où elles sont mélangées aux eaux de surfaces subtropicales (Bostock et al., 2010).

Parmi les autres fractions, celles des BB et des acides de FPM s'avèrent moins réactives car celles-ci gardent une contribution remarquablement homogène toute masse d'eau confondue. En moyenne, les BB contribuent à $11,5 \pm 0,7$ % du COD pour des concentrations de $6,4 - 4,4$ μMC et les acides de FPM contribuent à $4,1 \pm 0,2$ % du COD pour des concentrations de $2,7 - 1,5$ μMC (Figure V.9A&B).

L'identification de la fraction des BB en tant que produit de dégradation de celle des BP (> 10 kDa) (Fourrier et al., 2022a) mène à l'étude du rapport molaire du carbone entre ces deux composantes. La Figure V.10 présente le profil vertical en boîtes à moustaches du rapport molaire du carbone des dérivés de BP sur les BP (BB:BP) par intervalles de profondeurs (m) de l'Océan Pacifique. L'étude de ce rapport peut être appliquée pour caractériser **l'état de dégradation de la MOD le long de la colonne d'eau**. Le rapport BB:BP est compris entre 0,5 et 9,8 (Figure V.11). Les valeurs les plus basses (en majorité $< 1,3$) sont observées dans les eaux superficielles entre 14 m et 160 m de profondeur où plus de BP sont produits biologiquement, et également dans les eaux profondes entre 2202 m et 5462 m (Figure V.11).

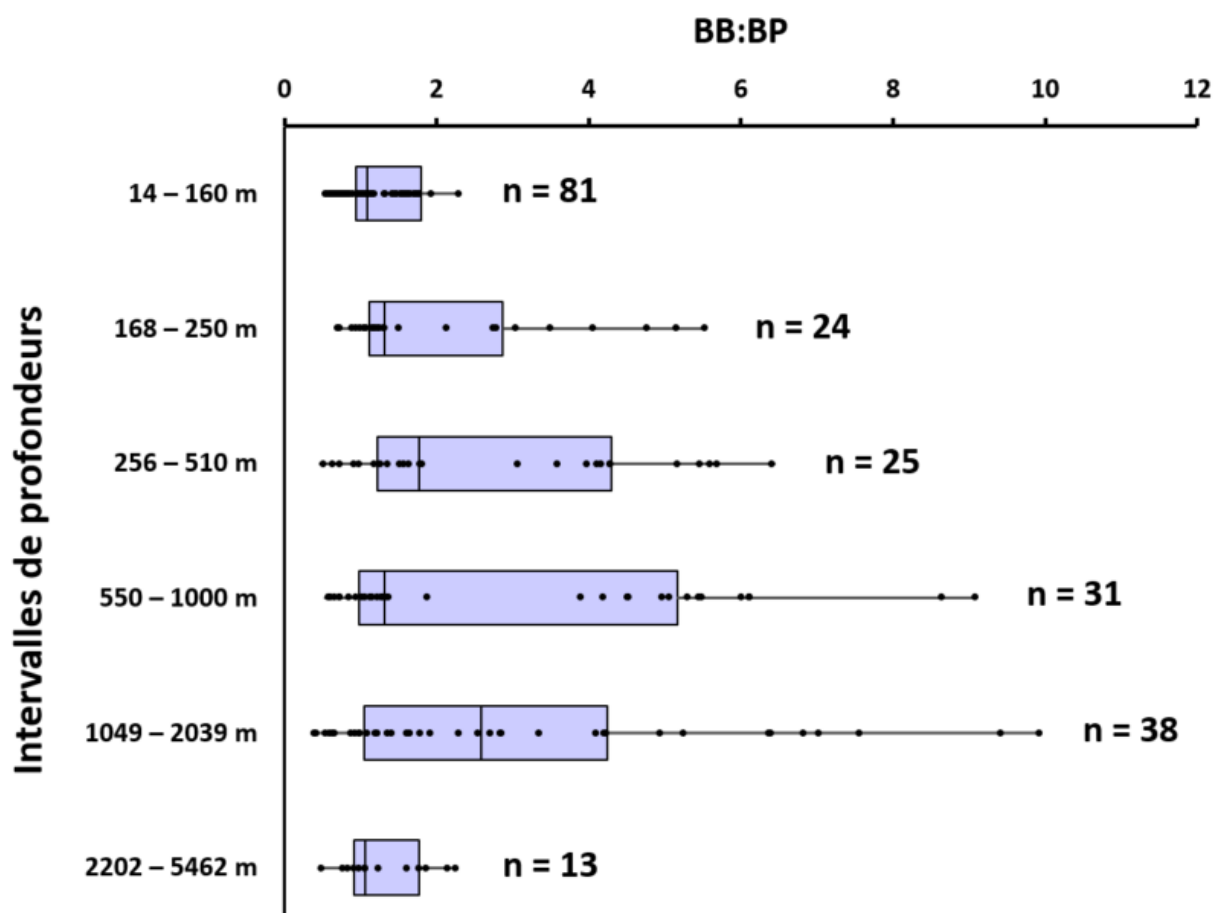


Figure V.11. Profil vertical en boîtes à moustaches du rapport molaire du carbone des dérivés de Biopolymères (*biopolymers by-products*, BB) sur les Biopolymères (BB:BP). par intervalles de profondeurs (m) de l’Océan Pacifique.

Les plus hauts rapports BB:BP sont observés entre 1049 m et 2039 m de profondeur (en majorité > 3) au sein des eaux les plus anciennes (CDW/NPDW). Les BP étant représentatifs de molécules de HPM nouvellement produites, l’hypothèse d’un fractionnement de ce type de composés en ceux de plus FPM persistants avec le vieillissement des masses d’eaux est donc soutenue par le calcul de hauts rapports BB:BP.

L’approche du fractionnement du COD par domaines et masses d’eau permet de vérifier, à grande échelle, l’hypothèse du continuum taille-réactivité énoncé par Benner & Amon (2015), et étudié par Broek et al. (2020) par extractions séquentielles puis datation au $\Delta^{14}\text{C}$. Les données présentées tendent à confirmer que la matière organique de HPM biodisponible est reminéralisée plus rapidement que les fractions de FPM.

Deux grandes voies possibles de dégradation de la MOD produite en surface dans l’océan ouvert modifie son spectre de taille. (1) Une dégradation rapide/intense de particules dans les OMZ engendre la formation de composés de FPM préférentiellement aux humiques.

(2) L'humification de la MOD a lieu quant à elle dans les masses d'eaux profondes et intermédiaires où les concentrations en oxygène sont suffisamment élevées pour soutenir une lente dégradation.

Le contenu en carbone associé à l'étude de sa réactivité par l'approche de son fractionnement en taille n'est pas suffisant pour une description de la reminéralisation de la MOD. Un découplage entre les distributions des concentrations du COD et celles des rapports C:N ou du %C_{arom} de celle-ci a été discuté précédemment (cf. chapitre IV). En effet, à la station présentée dans le chapitre précédent, des variations de la quantité d'azote, de l'aromaticité des fractions de la MOD ou de l'électroactivité des humiques sont observables au-delà de la zone mésopélagique alors que les concentrations en COD sont relativement constantes dans l'océan ouvert, témoignant de l'existence d'un COD réfractaire. Ceci témoigne de l'intérêt d'une étude simultanée des propriétés chimiques de la MOD en plus de son contenu en carbone pour caractériser sa réactivité. Pour la suite, la composition chimique de deux fractions du COD est examinée : la fraction des BP pour sa représentativité des composés les plus labiles et la fraction des SH, témoin du COD subissant des transformations à long terme.

V.8. Propriétés du COD de haut poids moléculaire (HPM)

L'étude du rapport élémentaire carbone:azote (C:N) de la MOD est un indicateur robuste de la réactivité (Vallino et al., 1996) et de l'état de reminéralisation de ses composés. La majorité des mesures des rapports C:N dans la MOD marine sont effectuées suite à des extractions. De plus, les concentrations sub-micromolaires en azote dans la MOD rendent de telles mesures difficiles d'accès. Ces verrous raréfient l'acquisition de ce type de données pour des composés spécifiques de la MOD et des fractions la composant dans l'océan ouvert. L'utilisation de la CES à multi-détection a permis d'outrepasser ces verrous analytiques et de renseigner les rapports élémentaires C:N des deux fractions de tailles les plus importantes de la MOD le long de la colonne d'eau par domaines biogéochimiques.

V.8.1. Rapports élémentaires C:N des biopolymères (BP)

La Figure V.12 renseigne les rapports C:N au sein des BP (C:N_{BP}) dans les cinq différents domaines biogéochimiques identifiés. Les rapports C:N représentés sont les moyennes intégrées sur la PPZ par intervalles de profondeurs homogènes à $\pm 2\sigma$. Chaque

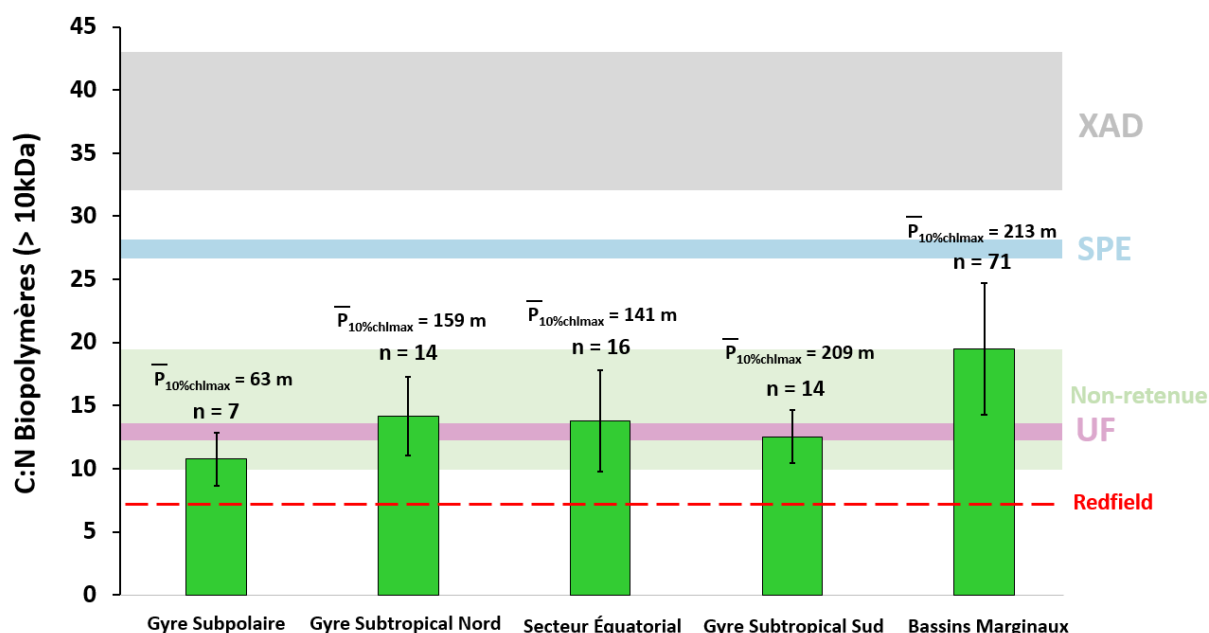


Figure V.12. Rapports élémentaires C:N des biopolymères (BP, > 10 kDa) en fonction du domaine biogéochimique de l'Océan Pacifique à partir de la surface jusqu'à une profondeur moyenne à 10% du maximum de chlorophylle-a. Le rapport de Redfield (1963) (rouge) ainsi que les intervalles des C:N océaniques de la MOD ultrafiltrée (UF, rose), extraite sur résine SPE (PPL, bleu), échappant à tout type d'extraction (vert) (Broek et al., 2020) et extraite sur résine XAD (gris) (Hedges et al., 1992 ; Meyers-Schulte & Hedges, 1986) sont représentés.

rapport moyen intégré a été calculé de la même manière que les concentrations en COD pour chaque domaine (voir IV.6). Quatre aires de couleurs renseignent les rapports élémentaires C:N de la MOD subissant différents procédés d'extractions (rose pour l'ultrafiltration, bleue pour l'extraction sur résine SPE, verte pour la fraction échappant à tout type d'extraction ; Broek et al., 2020, et grise pour XAD ; Hedges et al., 1992 ; Meyers-Schulte & Hedges, 1986). Le rapport de Redfield (1963) est également représenté (ligne rouge).

Parmi les domaines étudiés, seuls les rapports C:N_{BP} du gyre subpolaire nord ($10,8 \pm 2,1$; Figure V.12) et des bassins marginaux ($19,5 \pm 5,2$; Figure V.12) se sont révélés statistiquement différents par l'application d'un test t de Student non apparié (valeur $p < 0,05$; intervalle de confiance 95%). Ceci est dû aux écarts types importants engendrés par la grande variabilité de la concentration en NOD au sein de la fraction BP depuis la surface et sur l'ensemble de la PPZ. Ces deux rapports représentent respectivement le minimum et le maximum pour l'ensemble des domaines biogéochimiques. Tous les rapports C:N_{BP} des domaines sont compris dans l'intervalle correspondant à la MOD ultrafiltrée (HPM) de surface (2 – 7,5 m) dans les Océans Atlantique et Pacifique (12,3 – 13,6 ; Broek et al., 2020) en tenant compte des écarts types. Ceci correspond à la définition opérationnelle de la fraction des BP. Par ailleurs les rapports C:N_{BP} présentés sont inclus dans l'intervalle des C:N de la MOD non-

retenue (10 – 19,5) à l'issue d'extractions séquentielles (ultrafiltration puis résine SPE) (Broek et al., 2020). Une grande partie de la MOD de HPM semble donc échapper aux extractions couramment appliquées et la représentativité des mesures d'extraits est biaisée pour cette fraction. Les rapports C:N_{BP} ne sont ni inclus dans l'intervalle des C:N d'eaux océaniques de surface de la MOD_{SPE} (26,8 – 28,2) ni dans celui de la MOD extraite par résine XAD (32 – 43) (Broek et al., 2020). **Ces observations montrent que les BP sont hydrophiles et peu réfractaires, ainsi que l'absence de SH dans cette fraction (représentatif de la matière extraite par XAD).** Le rapport de Redfield (~6,6) est largement excédé dans tout les domaines biogéochimiques (Figure V.12). De manière similaire, des stoechiométries non-redfieldiennes ont été rapportées ou modélisées dans la littérature (Letscher & Moore, 2015 ; Osterholz et al., 2021). L'azote organique est difficilement détectable en dessous de la PPZ à partir des eaux intermédiaires d'où le choix de la représentation des rapports C:N_{BP} jusqu'à la profondeur moyenne correspondant à 10% du chl-a_{max}. Ceci indique la présence de composés de HPM réfractaires dissous totalement dépourvu d'azote dans l'Océan Pacifique profond. Les BP comportent $\sim 17,5 \pm 4,8$ % de composés réfractaires en moyenne dans les domaines étudiés (Figure V.8B). La fraction BP est considérée comme fraîchement produite en surface et très labile. L'absence de signal quantifiable dans le Pacifique profond met en évidence une consommation intégrale du contenu en azote des BP au cours de la reminéralisation microbienne. Une minéralisation préférentielle de l'azote par rapport au carbone est observée dans tout les domaines biogéochimiques du Pacifique. Ceci suggère que cette fraction de HPM est un important réservoir d'azote pour les bactéries hétérotrophes, particulièrement dans les bassins marginaux du Pacifique Sud Ouest Tropical.

V.8.2. Carbone aromatique des biopolymères (BP)

L'aromaticité de la MOD constitue l'un des principaux indicateurs des origines et des processus influençant sa composition (Chen & Hur, 2015 ; McKnight et al., 2001). La Figure V.13 présente le profil type du contenu en carbone aromatique (%C_{arom}) au sein des BP dans le gyre subtropical sud du Pacifique. La ligne rose montre le %C_{arom} de la MOD ultrafiltrée (MOD_{UF}) et l'aire de couleur bleue renseigne le %C_{arom} de la MOD_{SPE} en surface (2 – 7,5 m) dans les Océans Atlantique et Pacifique (Broek et al., 2020). Ce profil a été sélectionné pour sa haute résolution (n = 33).

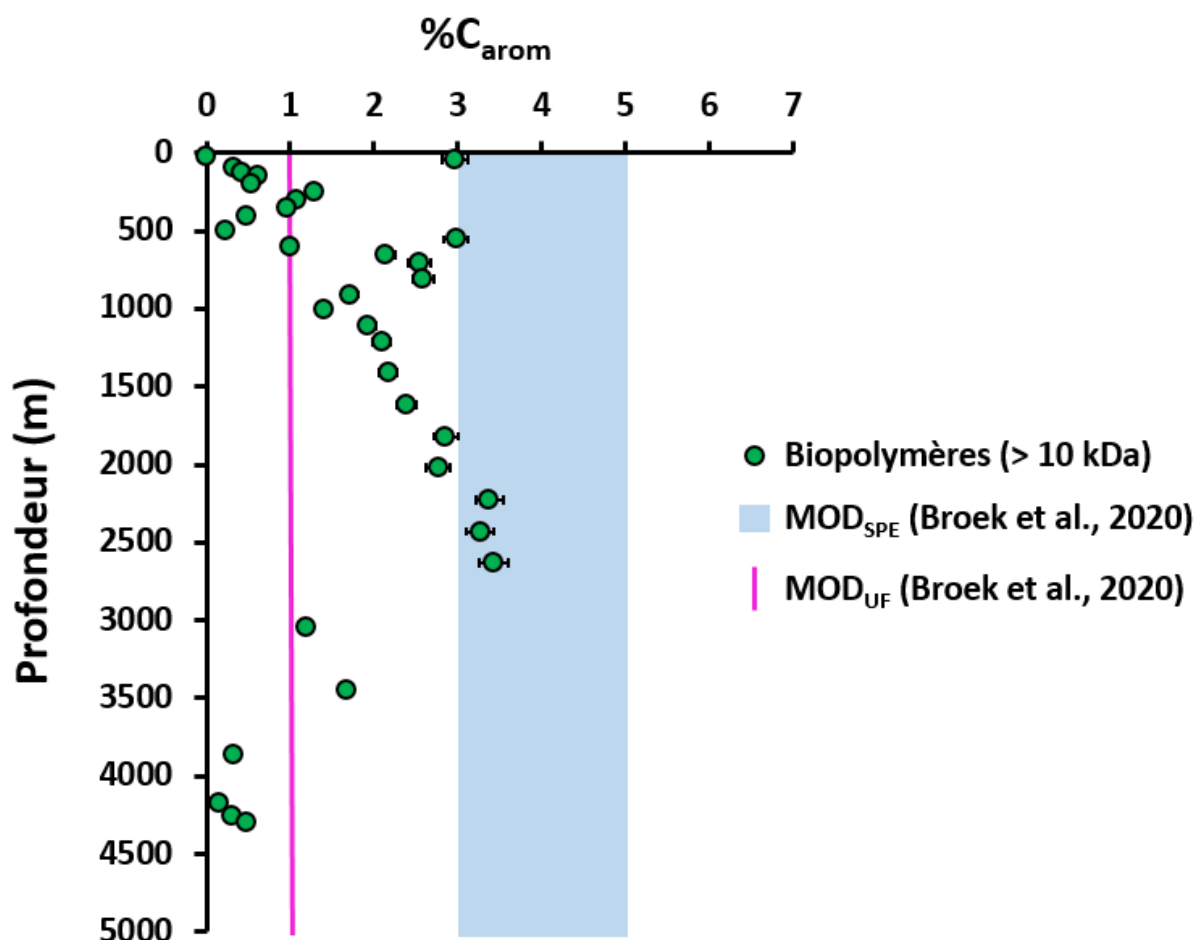


Figure V.13. Profil vertical du pourcentage de carbone aromatique (%C_{arom}) de la fraction des biopolymères (> 10 kDa) en fonction de la profondeur (m) dans le gyre subtropical sud de l'Océan Pacifique (20°S ; 152°O). Les barres d'erreurs non-visibles sont couvertes par les symboles. Les intervalles de %C_{arom} de la MOD extraite sur résine SPE (MOD_{SPE}) et ultrafiltrée (MOD_{UF}) correspondent aux valeurs des océans Atlantique et Pacifique de surface (Broek et al., 2020).

Dans le gyre subtropical sud, les BP présentent un faible taux de carbone aromatique (< 3,6 %). Le %C_{aromBP} maximal a été mesuré à 2633,3 m de profondeur ($3,4 \pm 0,2$; Figure V.13) et le minimum à 25,1 m de profondeur ($0,1 \pm 0,1$; Figure V.13). En accord avec la littérature récente, les contenus en carbone aromatique des eaux de surfaces du Pacifique sont faibles (moyenne < 4 % ; Broek et al., 2020 ; Meideros et al., 2015 ; Osterholz et al., 2021). Ceci indique la dégradation des fonctions aromatiques par la lumière UV solaire. La dispersion du %C_{aromBP} par rapport au %C_{arom} de la MOD_{UF} (~1% ; Broek et al., 2020) le long de la colonne d'eau pose question sur la capacité de l'ultrafiltration à récolter les composés aromatiques de HPM (Figure V.13). Le profil représenté montre une augmentation globale du %C_{aromBP} avec la profondeur depuis la surface, se rapprochant de l'intervalle de %C_{arom} rapporté dans la MOD extraite sur résine SPE (4 ± 1 %, Broek et al., 2020). À partir de ~2000 m de profondeur, la

MOD aromatique de HPM est donc susceptible de représenter une part relativement importante de l'extrait sur résine SPE. Ceci témoignerait d'une augmentation du caractère hydrophobe de la MOD de HPM avec sa transformation microbienne. Les %C_{aromBP} relativement élevés (> 3 %) observés entre 2227,2 m et 2633,3 m attesterait de la présence de « *black carbon* » (noir de carbone) dissous au sein de la MOD réfractaire (NPDW). Ceci a déjà été envisagé dans la littérature récente (Benner, 2003 ; Coppola & Druffel, 2016 ; Dittmar & Koch, 2006 ; Dittmar & Paeng, 2009 ; Nakane et al., 2017 ; Ziolkowski & Druffel, 2010). Le *black carbon* est une forme amorphe ou colloïdale du carbone, souvent considérée comme un sous produit de la combustion d'hydrocarbures. Néanmoins, sa composition isotopique a révélé une origine phytoplanctonique autochtone dans l'océan (Wagner et al., 2019). Ce type de carbone serait constitué de cycles aromatiques condensés ultra-réfractaires à la biodégradation (Dittmar, 2008 ; Marques et al., 2017 ; Nakane et al., 2017 ; Wagner et al., 2019). Ziolkowski & Druffel (2010) ont déjà mis en évidence la présence de composés de HPM aux propriétés similaires dans l'Océan Pacifique profond. Au-delà de l'intervalle de profondeur discuté, le taux de carbone aromatique des BP retrouve en moyenne des valeurs comparables à celles observées en surface et en zone mésopélagique indiquant une réfractabilité moindre de ses composés. Ceci indique la présence d'une MOD jeune dans ces zones.

V.9. Propriétés des substances humiques (SH)

V.9.1. Rapports élémentaires C:N des humiques

La Figure V.14 renseigne les rapports C:N au sein des SH (C:N_{SH}) dans les différents domaines biogéochimiques identifiés (axe noir horizontal). Un profil vertical type a été sélectionné pour chaque domaine. Ces profils ont été retenus pour leur grande résolution. Dans le cas des régions des bassins marginaux du Pacifique Sud, une station relativement profonde du bassin de Lau a été choisie (> 2000 m, Figure V.14E). Quatre aires de couleurs renseignent les rapports élémentaires C:N de la MOD subissant différents procédés d'extractions (rose pour l'ultrafiltration, bleue pâle pour l'extraction sur résine SPE, verte pour la fraction échappant à tout type d'extraction ; Broek et al., 2020, et grise pour XAD ; Hedges et al., 1992 ; Meyers-Schulte & Hedges, 1986). Le rapport de Redfield (1963) est représenté par la ligne pointillée rouge. Les profils de la concentration en COD des SH sont également représentés (µMC). Ces profils présentent un maximum de concentration en surface (39,5 – 29,2 µMC) et une décroissance pour atteindre un seuil minimal en profondeur (23,2 – 18,9 µMC).

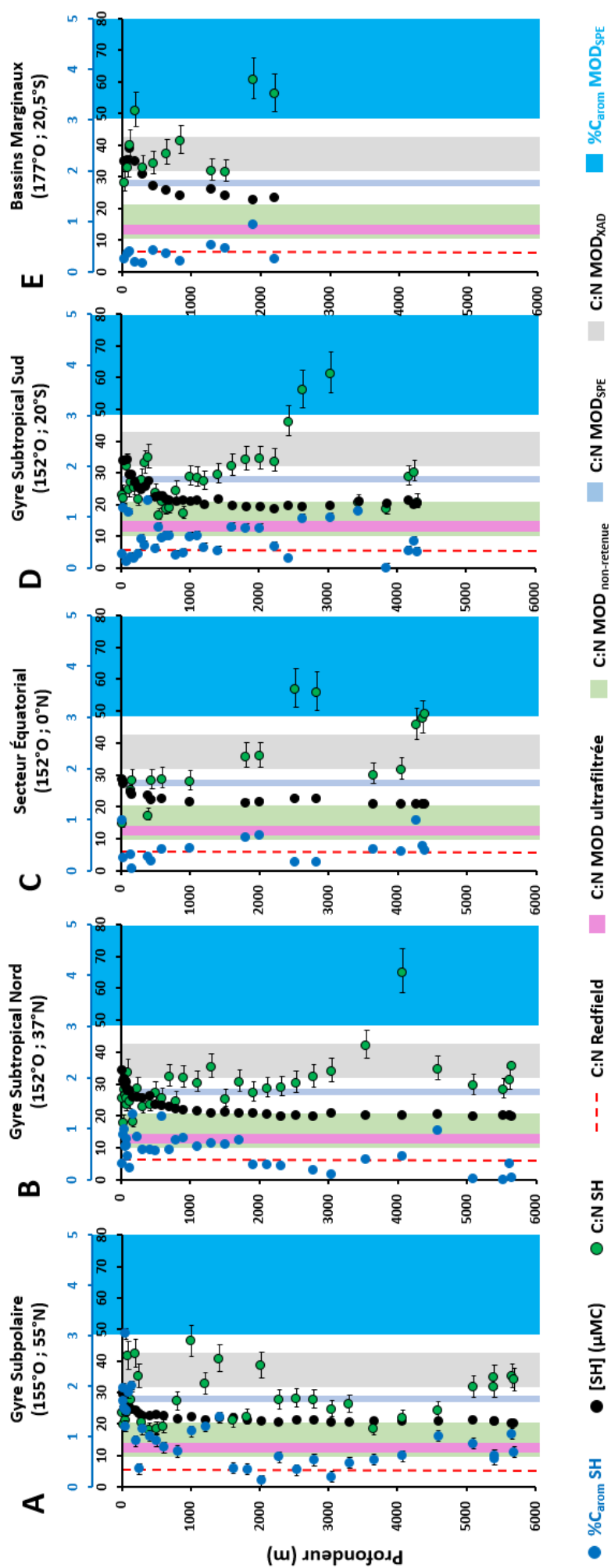


Figure V.14. (Axe bleu) Pourcentage de carbone aromatique ($\%C_{\text{àrom}}$) des substances humiques (SH) en fonction de la profondeur (m) par domaines biogéochimiques du Pacifique (A à E). L'intervalle du pourcentage de carbone aromatique de la matière organique dissoute (MOD) extraite par SPE ($\%C_{\text{àrom MOD}_{\text{SPE}}}$) dans les Océans Atlantique et Pacifique de surface (2 – 7,5 m) est également représenté (Broek et al. 2020). (Axe noir) Concentration (μMC) des SH en fonction de la profondeur (m) par domaines. (Axe noir) Rapports élémentaires C:N des SH le long de la colonne d'eau par domaines. Le rapport de Redfield (1963) (rouge) ainsi que les intervalles des C:N océaniques de la MOD ultrafiltrée (UF, rose), extraite sur résine SPE (PPL, bleu), échappant à tout type d'extraction (vert) (Broek et al., 2020) et extraite sur résine XAD (gris) (Hedges et al., 1992 ; Meyers-Schulte & Hedges, 1986) sont représentés. Les barres d'erreurs non visibles sont couvertes par les symboles.

Le rapport C:N_{SH} maximal a été mesuré à 4069,9 m de profondeur au niveau du gyre subtropical nord ($65,4 \pm 6,9$; Figure V.14B) et le minimum à 555,1 m de profondeur dans la région du gyre subtropical sud ($16,9 \pm 1,8$; Figure V.14D). Malgré des disparités dans le gyre subpolaire et le bassin de Lau, les distributions des C:N_{SH} sont relativement homogènes le long de la colonne d'eau aux différentes stations ($32,6 \pm 4,2$). De faibles rapports C:N dans les eaux de surface/mésopélagique de chaque domaine témoignent de l'abondance de l'azote humique leur conférant une plus grande labilité. Des rapports C:N_{SH} significativement plus élevés (> 46) sont observés entre ~1900 – 4100 m du gyre subtropical nord aux bassins marginaux (Figure V.14B, C, D & E). Ces rapports peuvent être définis comme ceux d'un matériel humique réfractaire, celles-ci contenant peu d'azote. Ceux-ci contrastent avec de faibles rapports C:N dans les eaux de surface/mésopélagique de chaque domaine où l'abondance de l'azote humique leur confère une plus grande labilité. En moyenne, la région du bassin de Lau présente les rapports C:N_{SH} les plus élevés ($40,3 \pm 8,3$; Figure V.14E) et le gyre subpolaire nord les plus faibles ($28,3 \pm 6,3$; Figure V.14A). Plusieurs rapports C:N des SH depuis la surface sont compris dans l'intervalle de la MOD_{SPE} (26,8 – 28,2 ; Broek et al., 2020). Ceci indiquerait la présence de SH hydrophobes dans le Pacifique ouvert à toute profondeur (Figure V.14A, B, C & D) la présence d'humiques non-réfractaires dans les extraits obtenus sur résines SPE. Les rapports C:N_{SH} de l'ensemble du bassin du Pacifique sont majoritairement compris dans l'intervalle de la MOD extractible sur résine XAD (32 – 43 ; Hedges et al., 1992 ; Meyers-Schulte & Hedges, 1986) (Figure V.14A, B, C, D & E). Les résultats de cette étude sont en accord avec la définition opérationnelle des SH marines par leur isolation sur résine XAD (Druffel et al., 1992 ; Hedges et al., 1992 ; Lara et al., 1993). De plus, toutes les valeurs rapportées excèdent largement l'intervalle de la MOD extraite par ultrafiltration (12,3 – 13,6 ; Broek et al., 2020), ce qui différencie bien les SH de plus HPM de la fraction des BP. Certains rapports C:N_{SH} depuis la surface jusqu'à ~1000 m de profondeur sont inclus dans l'intervalle de la MOD non-retenue (10 – 19,5) à l'issue d'extractions séquentielles (ultrafiltration puis résine SPE) (Broek et al., 2020). Ceci témoigne d'une part de la labilité des SH dans cet intervalle de profondeur mais aussi d'un recouvrement imparfait de la MOD humique par extractions séquentielles.

Les variations verticales des rapports C:N témoignent des différences de biodisponibilité entre l'azote et le carbone de types humiques. La Figure V.15A représente un diagramme de dispersion des rapports élémentaires C:N_{SH} en fonction de la concentration en NOD des SH (μMN) dans l'Océan Pacifique et de l'UAO (μM). L'augmentation des C:N_{SH}

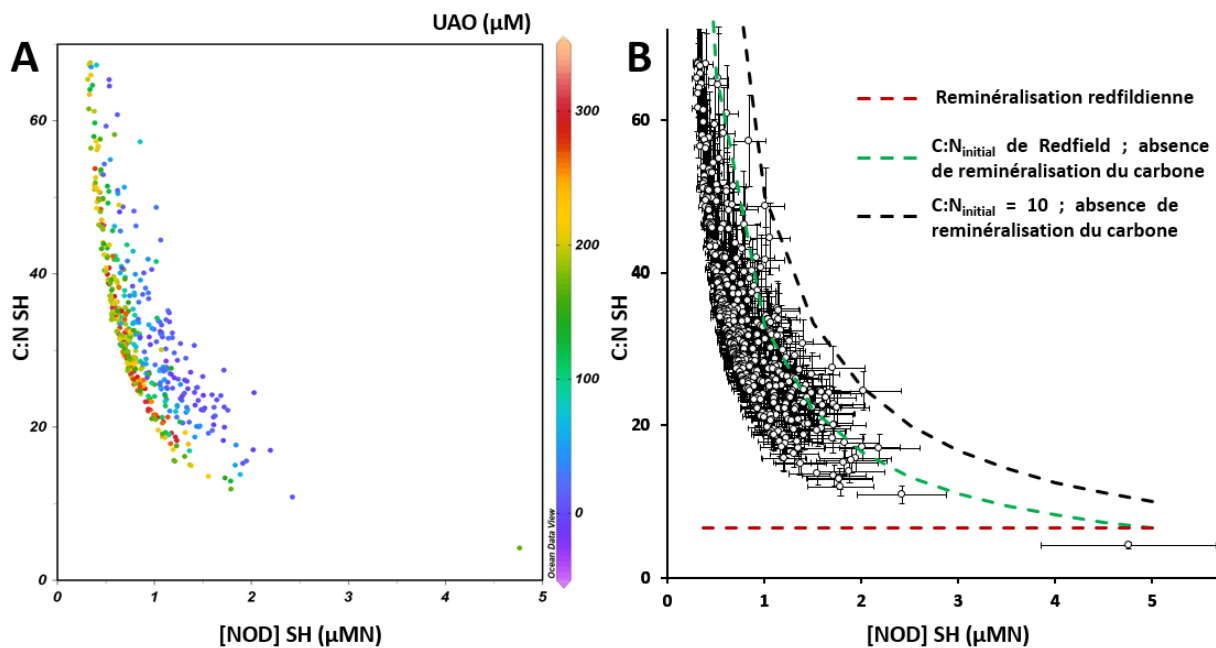


Figure V.15. Diagramme de dispersion des rapports élémentaires carbone:azote (C:N) des substances humiques (SH) en fonction de la concentration en azote organique dissous (NOD) des SH (μMN) dans l'Océan Pacifique (n = 479). Le gradient de couleur en (A) correspond à l'utilisation apparente de l'oxygène (UAO, μM). Les barres d'erreurs sont représentées en (B) ainsi que les modèles de reminéralisation redfieldienne (ligne rouge), d'absence de reminéralisation du carbone à partir du C:N de Redfield (1963) (ligne verte) et d'absence de reminéralisation du carbone à partir d'un C:N de 10 (ligne noire).

avec la décroissance de $[NOD]_{SH}$ et l'augmentation de l'UAO illustre une reminéralisation plus rapide de l'azote humique par rapport au carbone. Une reminéralisation non-redfieldienne est mise en évidence sur la Figure V.15B, qui représente le même diagramme de dispersion en tenant compte des écarts types sur les $C:N_{SH}$ et les concentrations en NOD. Pour une UAO supérieure à ~120 μM, les données présentées suivent le modèle d'absence de reminéralisation du carbone à partir du C:N de Redfield (1963) (ligne verte, Figure V.15B). Ce modèle (vert) décrit une reminéralisation de SH ayant un rapport C:N de Redfield lors de leur production avec un carbone humique totalement réfractaire. Dans ce cas, seul l'azote est minéralisé. En dessous de ce seuil d'UAO, toutes les autres données sont réparties entre les courbes rouge (reminéralisation redfieldienne avec un $C:N_{SH}$ de ~6,6) et noire (absence de reminéralisation du carbone à partir d'un $C:N_{SH}$ de 10) (Figure V.15B). D'une part, ceci suggère que les SH ont un C:N de ~10 lors de leur formation. Une reminéralisation préférentielle de l'azote humique au carbone est également suggérée. D'autre part, deux réservoirs d'humiques peuvent être identifiés dans le bassin océanique étudié, la réactivité des SH dépendant de son contenu en hétéroatomes dont l'azote. **Les SH non-réfractaires sont possiblement générées au cours de la dégradation du phytoplancton (riche en azote) et de la dégradation bactérienne de ces cellules (lyse, transformation microbienne). Des SH non-réfractaires (C:N faibles) riches**

en azote sont présentes depuis les eaux de surface jusqu'aux eaux mésopélagiques. Des SH réfractaires (C:N élevés) sont identifiées en dessous de $\sim 120 \mu\text{M}$ d'UAO, plus particulièrement aux profondeurs des eaux des NPDW et CDW ainsi que dans les eaux peu profondes (SPCW) des bassins marginaux du Pacifique Sud-Ouest Tropical.

V.9.2. Carbone aromatique des substances humiques (SH)

La Figure V.14 présente également les profils verticaux du $\%C_{\text{arom}}$ des SH ($\%C_{\text{aromSH}}$, axe bleu, points bleus) pour les mêmes stations du Pacifique. L'aire de couleur bleu claire renseigne le $\%C_{\text{arom}}$ de la MOD des Océans Atlantiques et Pacifique de surface (2 – 7,5 m) extraite sur résine SPE (Broek et al., 2020). L'aromaticité du COD de type humique est significativement moins élevée que celle de la fraction BP présentée précédemment. Parmi les données présentées, le $\%C_{\text{aromSH}}$ maximal a été mesuré à 60,3 m de profondeur dans les eaux du gyre subpolaire ($3,0 \pm 0,2$; Figure V.14A) et le minimum à 173,2 m de profondeur à l'équateur ($0,1 \pm 0,1$; Figure V.15C). Ces taux de carbone aromatique contrastent avec ceux des standards humiques ($\text{SRFA}_{1\text{S}101\text{F}} = 22\%C_{\text{arom}}$, IHSS) et des SH estuariennes (1 – 22 % ; Riso et al., 2021). Ces observations confirment une différence de composition chimique entre les humiques terrestres et marines. Les données présentées ici sont en accord avec les faibles taux de carbone aromatique humique décrits dans la littérature (Harvey et al., 1983 ; Hertkorn et al., 2006 ; Malcolm, 1990 ; Repeta et al., 2002). À l'exception du bassin de Lau, pour les stations étudiées, un maximum de carbone aromatique humique est observé dans les eaux superficielles (15 – 150 m) avant une décroissance en zone mésopélagique (Figure V.14A, B, C & D). Une production de matière majoritairement aliphatique en combinaison avec l'oxydation UV des SH pourrait expliquer une aromaticité plus faible dans les eaux de surface des bassins marginaux (Figure V.14E). Les plus hauts taux de carbone aromatique humique ($> 1,7\%$) sont mesurés dans les eaux de surface du gyre subpolaire (20 – 150 m) témoignant de l'influence d'apports terrigènes depuis les côtes de l'Alaska. Les plus faibles $\%C_{\text{aromSH}}$ sont observés en profondeur par stations entre 2030 et 3050 m ($< 0,3\%$ en moyenne). Les données présentées ont des taux de C_{aromSH} inférieurs à ceux de la MOD_{SPE} (3 – 5 % ; Broek et al., 2020) indiquant que les humiques aromatiques sont pas isolées au moyen de ces résines hydrophobes.

La MOD humique aromatique est produite en surface et est décondensée en SH semi-réfractaires en zone mésopélagique lors de la biodégradation par les bactéries hétérotrophes. L'état de dégradation des SH dans les eaux circumpolaires supérieures

(UCDW) et les eaux profondes (NPDW) témoigneraient de l'influence de la dégradation à long terme des noyaux aromatiques et des doubles liaisons conjuguées. Un vieillissement microbien de SH labiles produites en surface induirait leur décondensation le long de la colonne d'eau, ce qui indique également une altération préférentielle aux fonctions aromatiques lors de la reminéralisation. Par ailleurs, il semble que les intervalles de C:N et de %C_{arom} des fractions de MOD extraites par différentes résines ne sont pas basées sur suffisamment de mesures pour assigner les aires de couleurs à l'ensemble de la colonne d'eau. Ceci témoigne des limites de représentativité des mesures à toutes les profondeurs à la suite d'extractions, pour dresser un comparatif réel avec les propriétés chimiques de la MOD sans extractions préalables.

V.9.3. Substances humiques électroactives (SHe)

Une partie de la MOD peut former des complexes organo-métalliques. Ces complexes sont détectables par électrochimie lors de balayages de potentiels. En effet, la réduction ou l'oxydation d'un métal au sein d'un complexe au cours du balayage peut potentiellement créer un signal quantifiable. La capacité à former des complexes organométalliques détectables électrochimiquement est l'électroactivité. La part de SH détectable par méthode électrochimique (SH électroactives, SHe) est représentative de la capacité complexante de cette fraction (Dulaquais et al., 2018a, 2020). La concentration en SHe ($\mu\text{eqSRFA L}^{-1}$) peut être convertie en ligands du fer de type humiques (L_{FeHS} ; nMeqFe L^{-1}) selon : $[L_{\text{FeHS}}] = [\text{SHe}] \times BC_{\text{SRFA 1S101F}}$ (équation 10) avec $BC_{\text{SRFA 1S101F}}$ la capacité complexante de la fraction électroactive de l'étalon externe SRFA (*Suwannee River Fulvic Acids*, 1S101F ; International Humic Substances Society, IHSS) pour le fer ($14,6 \text{ nMFe mgSRFA}^{-1}$) (Fourrier et al., 2022a ; Sukekava et al., 2018 ; Whitby et al., 2020b). La Figure V.16 représente les distributions spatiales et verticales des SH mesurées par CES (μMC , Figure V.16A) et les L_{FeHS} (nMeqFe L^{-1} , Figure V.16B) lors des deux campagnes dans le Pacifique. Les valeurs les plus élevées en [SH] sont observées en surface ($> 40 \mu\text{MC}$, Figure V.16A) indiquant leur production lors de la dégradation/transformation de la biomasse phytoplanctonique. Il apparaît clairement que les L_{FeHS} sont plus concentrés en surface qu'en profondeur, suggérant également leur production dans la zone photique, particulièrement dans les gyres oligotrophes et dans les eaux proches de la marge aléoutienne ($> 1,5 \text{ nMeqFe L}^{-1}$; Figure V.16B). Une diminution des $[L_{\text{FeHS}}]$ est observée avec la profondeur et les concentrations les plus faibles ont été mesurées dans le bassin de Lau ($< 0,7 \text{ nMeqFe L}^{-1}$; Figure V.16B). Ces concentrations sont en accord avec celles récemment mesurées dans l'environnement marin dont l'Océan Pacifique (Cabanès et al., 2020

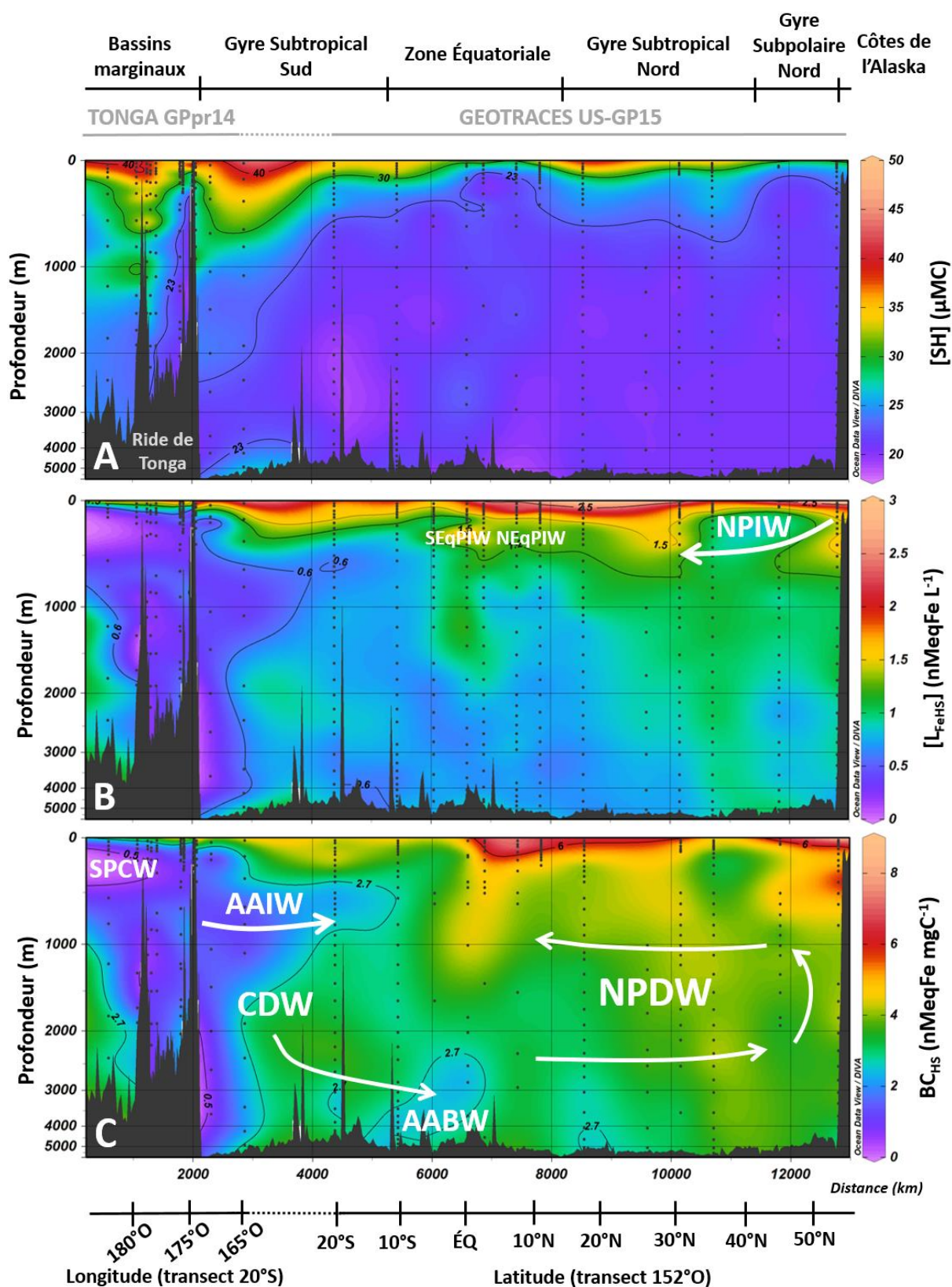


Figure V.16. Distributions spatiales et verticales sur les transects TONGA (20°S) et US-GP15 (152°O) de (A) la concentration en substances humiques (SH ; μMC), (B) la concentration ligand du fer de type humique (L_{FeHS} ; $nMeqFe L^{-1}$) et (C) la capacité complexante du carbone humique pour le fer (BC_{HS} ; $nMeqFe mgC^{-1}$).

; Dulaquais et al., 2018a ; Laglera et al., 2019 ; Whitby et al., 2020a). La distribution verticale des SHe dans tout les domaines représentés est typique de celle renseignée dans la littérature citée, avec un enrichissement en surface et de faibles concentrations dans l’océan profond. Whitby et al., (2020a) associent l’enrichissement observé à une production lors de la dégradation bactérienne de la biomasse. Les distributions spatiales et verticales en SH et en L_{FeHS} montrent néanmoins des variations de concentrations différentes dans les régions océaniques échantillonnées. Aucune corrélation significative n’a été observée entre ces deux paramètres (p-valeur > 0,05 ; $R^2 \approx 0,06$) indiquant que les L_{FeHS} ne peuvent être modélisés à partir d’une équation empirique basée sur les concentrations en SH. Alors que l’appauvrissement en SH est visible le long de la circulation thermohaline avec de plus faibles concentrations dans les NPDW (< 23 μMC ; Figure V.16A), les concentrations en L_{FeHS} semblent augmenter au cours du vieillissement depuis les AAIW jusqu’aux NPDW ($0,7 \pm 0,2$ nMeqFe L^{-1} ; n = 32 ; Figure V.16B). Ceci implique que la dégradation microbienne des SH dans les eaux profondes entraîne la formation de sites de complexation. En d’autres termes, l’humification (modification de la matière humique lors de la dégradation microbienne à grande échelle) augmente la densité de fonctions chimiques impliquées dans la complexation du fer et les autres métaux. La densité des sites de complexation ou la capacité complexante du carbone humique pour le fer (BC_{HS} , nMeqFe mgC^{-1}) peut être calculée selon : $BC_{HS} = \frac{[L_{FeHS}]}{[SH] \times M(C)}$ (équation 11) avec $M(C)$ la masse molaire du carbone (12,011 g mol^{-1}). La Figure V.16C présente la distribution spatiale et verticale de la BC_{HS} lors des deux campagnes. Elle varie de 0,3 à 8,3 nMeqFe mgC^{-1} pour une moyenne de $3,0 \pm 1,6$ nMeqFe mgC^{-1} (n = 238, Figure V.16C). Cette capacité complexante est maximale dans le gyre subpolaire reflétant l’influence terrigène dans les eaux de surface de cette zone ($8,3 \pm 0,3$ nMeqFe mgC^{-1} , Figure V.16C). En effet, cette valeur est significativement plus élevée que celle rapportée dans le gyre subtropical du Pacifique Sud ($4,5 \pm 0,1$ nMeqFe mgC^{-1} ; Fourrier et al., 2022a) se rapprochant des valeurs mesurées pour la MOD terrigène et estuarienne ($22,2 \pm 0,2$ nMeqFe mgC^{-1} ; Riso et al., 2021). La diminution des $[L_{FeHS}]$ dans les ~500 premiers mètres indique que les sites de complexation ne sont pas dégradés par la minéralisation bactérienne en zone mésopélagique. Ceci est visible par une forte diminution de la BC_{HS} entre 0 et ~50 μM d’UAO (Figure V.17). Une fois ce seuil atteint (≤ 1 nMeqFe mgC^{-1}) la densité des sites de complexation réaugmente avec le vieillissement des masses d’eau comme l’indique l’augmentation de la BC_{HS} le long de la circulation thermohaline (Figure V.16C) et la corrélation significative entre la BC_{HS} et l’UAO ($BC_{HS} = 0,012 \times \text{UAO} + 0,85$; $R^2 > 0,61$; p-valeur $\leq 0,05$; Figure V.17). **En combinant ces**

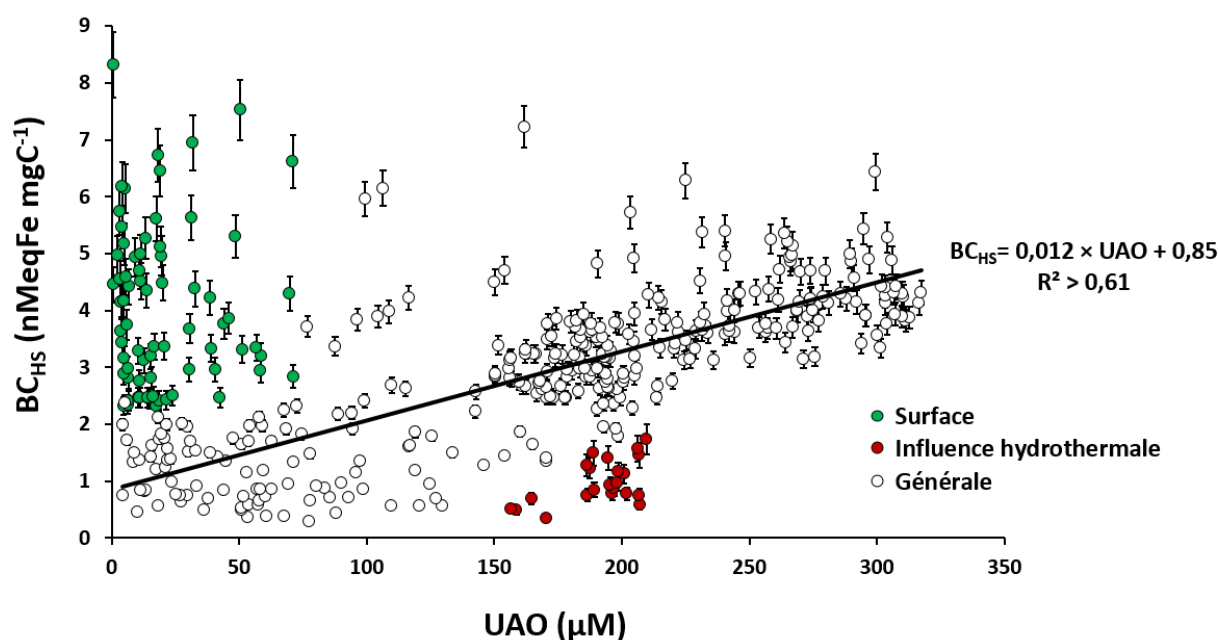


Figure V.17. Diagramme de dispersion de la capacité complexante du carbone humique pour le fer (BC_{HS} , $nMeqFe\ mgC^{-1}$) en fonction de l'utilisation apparente de l'oxygène (UAO, μM). La droite de corrélation ne prend en compte que les échantillons (points blancs, $n = 321$) n'étant pas influencés par la production de ligands humiques en surface et/ou l'effet d'îles (points verts, $n = 71$) et par l'hydrothermalisme (points rouges, $n = 22$). Les barres d'erreurs manquantes sont couvertes par les symboles.

résultats avec l'évolution de l'abondance de l'azote dans la matière humique, il semble que la reminéralisation préférentielle de l'azote entraîne une oxydation non-minéralisante des SH (pas de perte de carbone). Cette oxydation a pour effet d'augmenter le rapport oxygène:carbone (O:C) de la matière (Bercovici et al., 2018 ; Lechtenfeld et al., 2014) avec l'apparition de fonctions carboxyles, phénoliques et carbonyles (Blazevic et al., 2016), suspectées comme étant les principaux sites de complexation des métaux par les SH (Buck et al., 2018 ; Bundy et al., 2015 ; Fourrier et al., 2022a).

V.10. Composés soufrés de faibles poids moléculaires (FPM)

Les composés soufrés de FPM de type glutathion ou thioacétamide (TA) ont une importance biologique dans la prévention du stress oxydatif. En effet, ces composés réagissent avec les espèce réactives de l'oxygène (ROS, *reactive oxygen species*) diminuant les concentration intracellulaire en radicaux hydroxyles, peroxydes et superoxyde (Regoli & Guiliani, 2014 ; Weiss, 2005). La production de composés thiolés est donc un moyen pour les micro-organismes de se protéger d'une modification oxydative post-trascriptionnelle des protéines (Rudyk & Eaton, 2014). Par ailleurs, les thiols sont aussi impliqués dans la

complexation des métaux, notamment du cuivre. Il a été suggéré que la complexation du cuivre par les thiols permet de limiter la toxicité de cet élément pour le phytoplancton en abaissant les concentrations ambiantes en ions cupriques (Cu^{2+}) (Dulaquais et al., 2020 ; Morelli & Scarano, 2004 ; Rijstenbil et al., 1998 ; Stauber & Florence, 1986). La détection des thiols a été uniquement entreprise sur la section GP15. L'analyse des échantillons par méthode électrochimique (chapitre II) a révélé la présence de composés de type TA ainsi que l'absence de composés de type cystéine et glutathion ($t_{\text{dépôts}} > 180$ secondes). La non-détection de ces composés peut-être reliée à la faible stabilité des liaisons simples C–S ($< 300 \text{ kJ mol}^{-1}$) en milieu oxygéné. En effet, des substitutions radicalaires peuvent entraîner la dissociation de la liaison C–S au sein des thiols (Rudyk & Eaton, 2014). Les composés de type TA comportent quant à eux une double liaison C=S conjuguée à un doublet non-liant de l'azote ce qui les rend plus stables, ce qui pourrait expliquer leur détection dans l'ensemble des échantillons analysés. Les concentrations des composés de type TA varient de $117,6 \pm 14,1 \text{ nMeqTA L}^{-1}$ à $1140,4 \pm 136,8 \text{ nMeqTA L}^{-1}$ dans l'Océan Pacifique Est (Figure V.18). La distribution des TA indique que les composés thiolés sont produits en surface et dégradés en zone mésopélagique, atteignant une concentration stable en dessous de 600 m de profondeur ($235 \pm 41 \text{ nMeqTA L}^{-1}$; $n = 252$; Figure V.18). Dans les eaux profondes (au-delà de 600 m), aucune variation significative avec les différents paramètres hydrographiques et biogéochimiques n'a pu être observée. Ceci indique une grande réfractabilité des composés soufrés en profondeur. La distribution décrite est en accord avec l'aspect des profils verticaux en thiols de Gao & Guéguen (2018) dans le

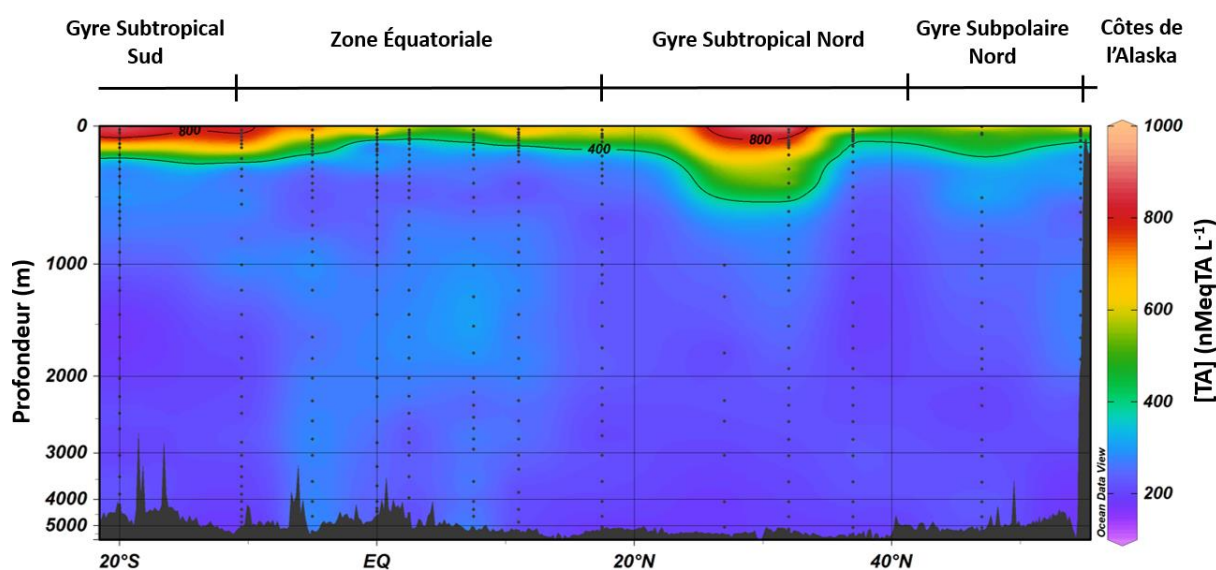


Figure V.18. Distributions spatiales et verticales sur le transect de GEOTRACES US-GP15 (152°O) des composés soufrés de type thioacétamide (TA ; nMeqTA L^{-1}).

bassin Arctique Canadien. De plus, **les données présentées tendent à confirmer l'hypothèse de Vasconcelos et al. (2002) selon laquelle les composés de type TA peuvent être d'origine phytoplanctonique. Les composés de type TA ont bien une origine autochtone dans l'océan conformément à l'hypothèse de Al-Farawati & van den Berg (2001).** Par ailleurs, les eaux de surface montrent des variabilités de concentrations entre les domaines biogéochimiques. Les gyres subtropicaux sont marqués par des concentrations moyennes supérieures à 600 nMeqTA L⁻¹ et le gyre subpolaire ainsi que la zone équatoriale par des concentrations moyennes inférieures à 400 nMeqTA L⁻¹ (Figure V.18). Dans le cas des gyres, un ensoleillement plus important entraînerait une formation plus abondante de ROS (Horak et al., 2018 ; Matallana-Surget et al., 2012 ; Morris et al., 2022 ; Núñez-Pons et al., 2018 ; Scully et al., 2003) et ainsi une production de TA en réponse au stress oxydatif provoqué. La couverture nuageuse et l'ensoleillement moindre au niveau du gyre subpolaire ne catalyserait pas autant la production de ROS et moins de TA y seraient donc produits. Par ailleurs, de plus grosses cellules phytoplanctoniques (diatomées) se développent dans le gyre subpolaire (Harrison et al., 1999) et la zone équatoriale (Chavez et al., 1990) du Pacifique. Celles-ci seraient moins sensibles à ces stress en comparaison aux communautés des gyres subtropicaux. En outre, il est probable que les cyanobactéries (*prochlorococcus*, *synechococcus*) constituent de grands producteurs de TA car ces espèces sont majoritaires dans les gyres subtropicaux (Ras et al., 2008 ; Winn et al., 1995) où l'abondance des TA est la plus importante. En effet, ces espèces procaryotes ont une simple membrane qui les rendraient plus sensibles au stress oxydatif et à l'irradiation solaire.

La méthode électrochimique appliquée à la détection des composés de type TA est basée sur la réaction soufre-mercure au sein du complexe Hg-(S-R)₂. Ce complexe est formé à la surface de la goutte de mercure (électrode de mesure) selon le schéma présenté en Figure V.19. Le partage d'électron de la double liaison C=S vers la lacune électronique de l'ion Hg²⁺ (Figure V.19A) puis l'adsorption du complexe Hg-(S-R)₂ ainsi formé (Figure V.19B) à la goutte de mercure (Figure V.19C) implique un électron (e⁻) par atome de soufre. Le courant est donc directement proportionnel au nombre d'atomes de soufre. Ceci implique que même si d'autres espèces que les composés de types TA sont détectées au potentiel de mesure, le dosage est uniquement représentatif du soufre. Une étude de la composante soufrée de la MOD peut donc être menée à partir du rapport élémentaire carbone:soufre (C:S) de manière quantitative à partir des concentrations en COD et en composés de types TA. Les rapports C:S de la MOD sur la

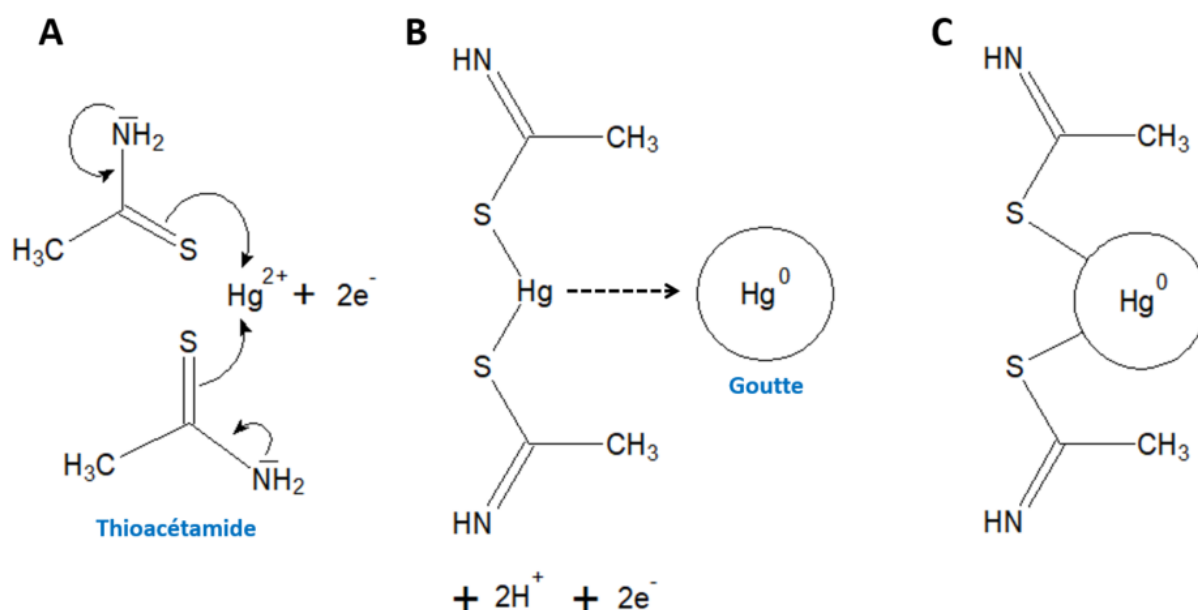


Figure V.19. Mécanisme probable de la formation du complexe $\text{Hg}-(\text{S}-\text{R})_2$ par adsorption à la surface de la goutte de mercure.

section GEOTRACES US-GP15 sont représentés en Figure V.20A (points jaunes) en fonction de la profondeur (m). Ceux-ci sont comparés aux valeurs de l'Atlantique Ouest (Longnecker et al., 2020) rapportées sur le même profil vertical (points bleus). Malgré les ordres de grandeurs similaires entre les deux jeux de données, l'échelle logarithmique a été choisie pour atténuer la compression des points représentant les rapports C:S de la MOD du Pacifique, ceux-ci présentant une variabilité moindre en comparaison à ceux de la MOD de l'Atlantique (Figure V.20A). Les rapports C:S de l'Océan Pacifique varient de $(57,6 \pm 7,1)$ à $(318,6 \pm 39,4)$ (Figure V.20A). Ces valeurs sont en bon accord avec ceux de la MOD de l'Atlantique Ouest $(38,0 - 1472,6)$ (Longnecker et al., 2020). Une augmentation des C:S de la MOD du Pacifique est observée depuis les eaux de surface $(83,9 \pm 13,8 ; 4 - 50 \text{ m} ; n = 22)$ avant d'atteindre un seuil $(158,2 \pm 27,4 ; 55 - 5595 \text{ m} ; n = 240)$ (Figure V.20A). La Figure V.20B présente les rapports élémentaires C:S de la fraction des molécules neutres de FPM de l'Océan Pacifique Est (section GP15). Le calcul de ces rapports est basé sur une élution de la totalité de la TA dans la fraction des neutres de FPM opérationnellement définie par CES (démontrée dans le chapitre II, Figure II.18). Aucune corrélation significative n'a été observée entre les concentrations de ces fractions de composés ($p\text{-valeur} > 0,05 ; R^2 < 0,3$) indiquant l'impossibilité de modéliser les TA à partir d'une équation empirique basée sur les concentrations en neutres de FPM. Les rapports C:S des composés neutres de FPM du Pacifique sont compris entre 15,3 et 121,0 (Figure V.20B). Leurs distributions suivent la même tendance que les rapports C:S de la MOD globale : un enrichissement depuis les eaux de surface pour atteindre un seuil en dessous de $\sim 50 \text{ m}$ $(55,5 \pm$

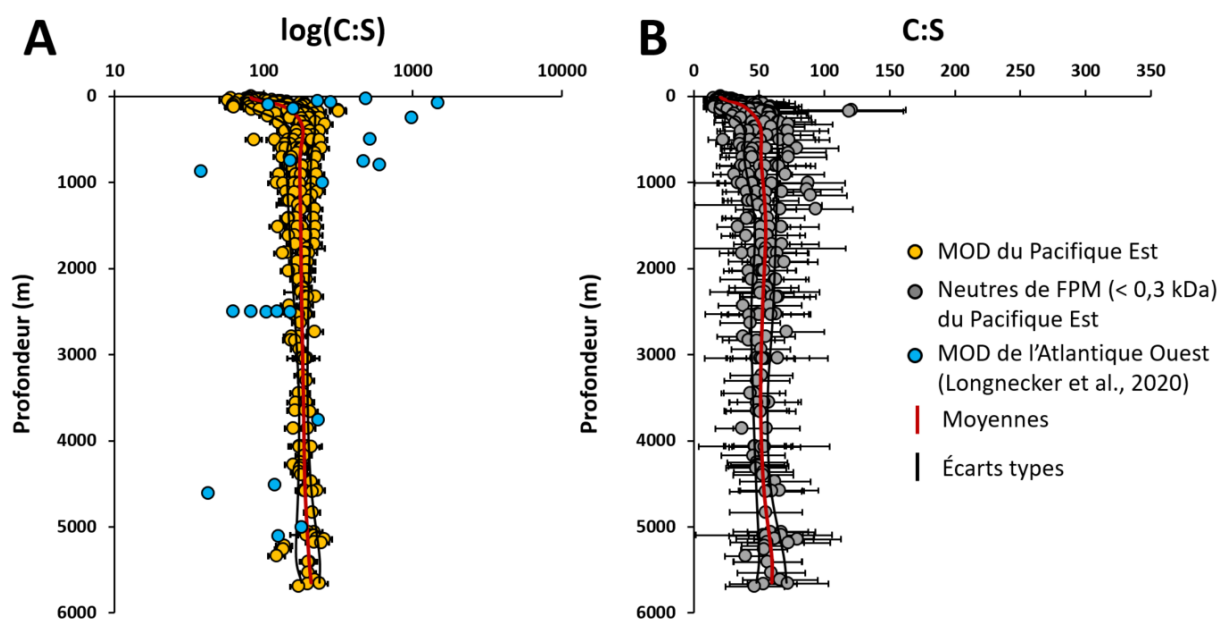


Figure V.20. Profils verticaux (A) des rapports élémentaires carbone:soufre (C:S) de la MOD de l'Océan Pacifique Est (section GP15, points jaunes, n = 262) et de l'Océan Atlantique Ouest (points bleus, n = 23, Longnecker et al., 2020) à l'échelle logarithmique ; (B) des rapports élémentaires C:S de la fraction des molécules neutres de faibles poids moléculaires (FPM) de l'Océan Pacifique Est (section GP15, points gris, n = 262) en fonction de la profondeur (m).

8,3 ; 55 – 5595 m ; n = 240) (Figure V.20B). Les données présentées suggèrent une reminéralisation bactérienne préférentielle du soufre par rapport au carbone sur les ~50 premiers mètres du bassin du Pacifique, témoignant de la labilité de cet élément en surface. Cette reminéralisation a lieu au sein de la fraction hydrophile de FPM de la MOD. Comme pour le COD, la réfractabilité du SOD semble être maximale en profondeur avec le vieillissement des masses d'eaux (C:S maximal).

L'application de l'analyse du COT combiné à la mesure du SOT par différence entre la quantité de soufre total (obtenu par pyrolyse réductrice) et la quantité de sulfates (diminuées par le passage de l'eau à analyser sur résines échangeuses d'ions ; Cutter et al., 2004) permet l'étude de réactivité du soufre de la MOD (Longnecker et al., 2020). Le même type de données est accessible de manière plus simple/directe par la combinaison des données obtenues par CES pour les mesures de COD et par Ad-CSV pour les mesures de SOD. **La nouvelle méthode utilisée a permis l'obtention du premier jeu de données de la composante soufrée de la MOD par mesures réelles, c'est-à-dire sans extraction préalable (perte de matière) ou extrapolation de données. Les mesures sont comparables avec l'approche précédente avec une plus grande résolution et en apportant des précisions sur la fraction de MOD contenant le soufre. La présence de soufre semble détectable à la fois dans la MOD labile et réfractaire de FPM. Les données présentées ne permettent pas de soutenir que la**

sulfurisation peut expliquer la réfractabilité de la MOD dans les eaux les plus anciennes de l'océan (NPDW). Une accumulation de composés de FPM fortement oxydés dans l'océan profond, conformément à l'hypothèse de Benner & Amon (2015), plutôt que leur sulfurisation (Pohlabein et al., 2017) semble être envisageable pour expliquer la réfractabilité de la MOD océanique. Néanmoins, le dosage des composés soufrés de type thiourée (Pernet-Coudier et al., 2013) permettrait à l'avenir d'apporter de nouveaux éléments concernant la sulfurisation de la MOD.

V.11. Influences de l'activité hydrothermale sur les propriétés de la MOD de l'Océan Pacifique

L'activité hydrothermale le long des systèmes de dorsales médio-océaniques et sur les monts sous-marins actifs peut être tracée par des anomalies en isotope stable de l'hélium ($\delta^3\text{He}$) dans la colonne d'eau. Le $\delta^3\text{He}$ peut alors être utilisé en tant que traceur de propagation de panaches hydrothermaux et de mélanges (Lupton et al., 1996). Dans l'Océan Pacifique, d'importantes anomalies en ^3He ont été rapportées indiquant un transport des panaches hydrothermaux à grande échelle au sein de ce bassin océanique. La section GP15 rencontre un panache hydrothermal dans le gyre subtropical nord, se propageant d'Ouest en Est vers la côte mexicaine à partir de Big Island (Hawaï, 20°N) entre ~900 m et ~1100 m de profondeur (Figure V.20A). Ce panache a été initialement identifié par Lupton et al. (1996) qui les ont associés aux activités volcaniques du mont hydrothermal Lō'ihi (Figure V.21A). Celui-ci est situé à une trentaine de kilomètres au sud-est de l'archipel d'Hawaï. La dispersion du panache à 1100 m de profondeur a été décrite par Jenkins et al. (2020) par $\delta^3\text{He}$ (flèches oranges, Figure V.21A). Parmi les stations du transect GP15 à 152°O, l'anomalie maximale en ^3He a été observée à la station 19 (17,5°N 152°O). Le profil vertical du $\delta^3\text{He}$ (%) est présenté en Figure V.21B (axe orange) à cette station. Celui-ci présente des maximums de $\delta^3\text{He}$ (> 25 %) à 1100 m de profondeur à une distance de ~500 km du volcan sous-marin identifié. D'importantes concentrations en fer dissous (> 1 nM) ont également été mesurées au même endroit, et associées à une propagation de fluides hydrothermaux de Lō'ihi (Jenkins et al., 2020 ; Lupton et al., 1996).

Une anomalie de concentration en COD a été détectée à cette même station du gyre subtropical nord (points blancs, axe noir, Figure V.21B). En effet, le profil vertical type de la concentration en COD (μMC) présente un enrichissement singulier de $7,6 \pm 1,0 \mu\text{MC}$ en moyenne ($n = 5$) par rapport à la valeur atteinte en dessous de la zone mésopélagique à 1007,4

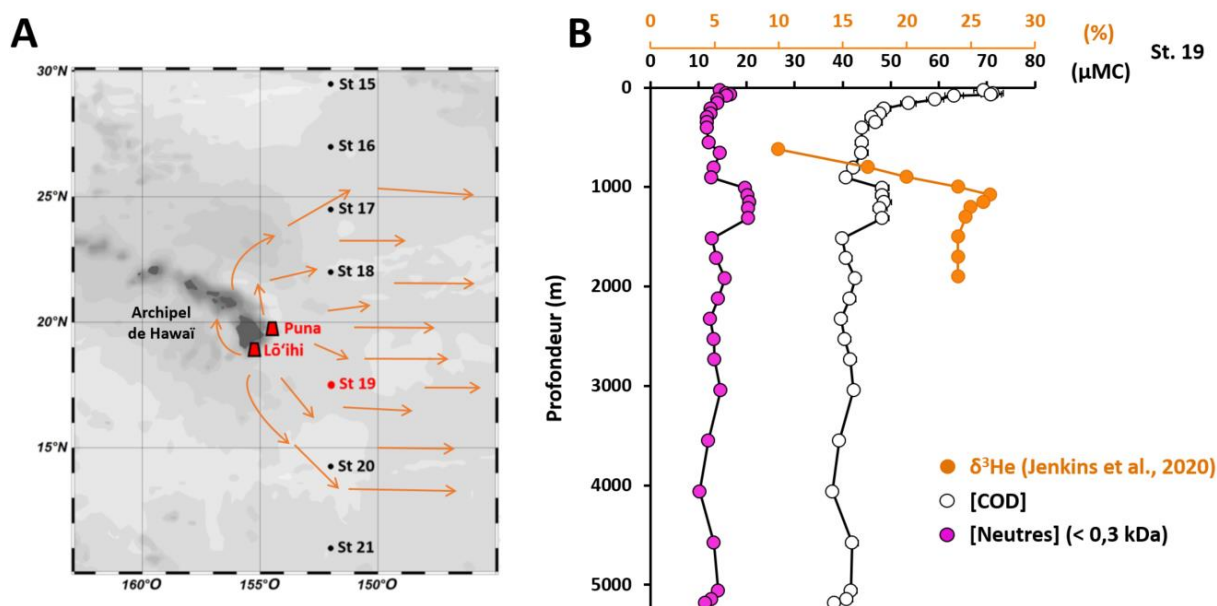


Figure V.21. (A) Localisation de l'activité hydrothermale dans le gyre subtropical du Pacifique Nord le long du transect GP15. La dispersion du panache est schématisée par les flèches conformément aux données de Jenkins et al., (2020) à la profondeur de 1100 m. Le volcan sous-marin Lō'ihi et la crête de Puna sont également localisés (rouge). La station 19 (pointée en rouge) est le site des plus grandes anomalies de proxys hydrothermaux dans la colonne d'eau. **(B)** Profils verticaux de la concentration (μMC) du carbone organique dissous (COD) total et de la fraction des molécules neutres de FPM (points aux contours noirs) et de l'anomalie en ^3He (%) (données de Jenkins et al., 2020 ; points oranges) en fonction de la profondeur (m) à la station 19 pour la campagne GEOTRACES US-GP15. Les barres d'erreurs manquantes sont couvertes par les symboles.

m ($40,6 \pm 1,2$ μMC) sur un intervalle de profondeur de 305,1 m. Cet enrichissement est uniquement observé dans la fraction des neutres de FPM (points roses, axe noir, Figure V.21B). Aucun excès similaire en COD n'avait été observé au cours de la campagne CLIVAR P16N (2006, base de données OCADS) aux stations échantillonnées le long du transect situé à ~220 km à l'ouest de la section étudiée ici.

Il semble peu probable que la présence de suffisamment de matériel particulaire à de telles profondeurs soutiennent un excès de plus de 7 μMC de COD de FPM, par dégradation thermique/chimique au contact de fluides hydrothermaux. Cependant, la remise en suspension de sédiments proches des cheminées hydrothermales, leur rapide dégradation/fractionnement avant leur propagation reste possible (Hawkes et al., 2016).

De nombreux arguments ont récemment été avancés sur les origines potentielles de composés dissous de FPM dans l'océan profond au niveau de sources hydrothermales. Une des théories expose que les fluides des systèmes hydrothermaux riches en dihydrogène gazeux (H_2 (g)) favorisent la formation abiotique de composés organiques à partir de précurseurs inorganiques (McDermott et al., 2015). Ceci a été formulé à partir d'expériences sur des échantillons provenant des Caraïbes (Atlantique) où le carbone inorganique a pu être converti

en carbone biodisponible réduit en conditions hydrothermales. L'étude de McDermott et al. (2015) montre que les réactions de transformation du carbone dans de tels système progresse à l'échelle de l'heure jusqu'à des milliers d'années. De précédentes études suggéraient que la formation de méthane (CH₄) et d'hydrocarbures plus lourds issus des systèmes hydrothermaux ultramafiques (ou ultrabasique = issues de roches magmatiques très pauvres en silice) dépend des émissions de H₂ par diffusions actives de fluides. Lō'ihī est également identifié en tant que système hydrothermal ultramafique (Clague, 1988 ; Roedder, 1983). Les résultats de McDermott et al. (2015) indiquent que le CH₄ des fluides hydrothermaux se forme au sein d'inclusions de roches volcaniques où les fluides sont riches en H₂. De plus, les n-alcanes les plus lourds semblent provenir du même type de sources. Ces découvertes impliquent que d'autres composés peuvent se former lors de la mise en contact de l'eau et des fluides ultramafiques. Il a été observé au site *Von Damm* (Caraïbes) une production de formiate (HCOO⁻) par la réduction de ΣCO_2 (CO₂ + HCO₃⁻ + CO₃²⁻). Cette réaction est rapide et a lieu en zone peu profonde lors de mélanges de fluides en subsurface. Elle est également susceptible de soutenir la méthanogénèse anaérobie. La formation de formiate et d'acétate (Lang et al., 2010 ; McDermott et al., 2015) d'origine non-biogénique dans les points chauds profonds de Lō'ihī et de la crête de Puna pourrait expliquer l'excès de COD observé à la station 19 du transect GP15. Ces composés hydrophiles ont des masses molaires respectives de 45 Da et 59 Da, et peuvent être notamment neutralisés au contact de carbonates alcalins marins. Il est donc possible de les inclure dans les composés neutres de FPM opérationnellement définis par CES. Par ailleurs, aucune sulfurisation de cette fraction n'a été mise en évidence aux profondeurs mentionnées (Figure V.18). L'incorporation de soufre d'origine hydrothermale n'a donc pas eu lieu. La propagation d'ouest en est des eaux à 1000 m de profondeur (~2 cm s⁻¹) dans ce secteur de l'Océan Pacifique a été démontrée par Ollitrait & Colin de Verdière (2013) par données de flotteurs. Ceci justifie la présence potentielle de MOD impactée par hydrothermalisme à la longitude discutée.

La chaîne des volcans d'Hawaï (volcanisme intraplaque lithosphérique) est un système très différent de ceux d'expansion océanique qui sont situés en arrière des arcs insulaires. L'arc Tonga fait partie de ces systèmes particuliers. Les laves qui forment la croûte océanique de cet arc présentent des propriétés chimiques spécifiques. La plaque tectonique Pacifique se déplace vers l'ouest à partir de la fosse tongane et subduit sous la plaque océanique australo-indienne, s'étendant en profondeur dans le manteau supérieur. C'est une des régions produisant les tremblements de terre les plus profonds au monde. Des volcans se forment sur la plaque

australo-indienne, au-dessus de la plaque Pacifique qui subducte. Lors de la descente profonde de la plaque Pacifique dans le manteau, elle se réchauffe et devient moins dure. Sa fonte engendre alors une éruption en surface. Ce phénomène entraîne la libération d'andésite, à la différence du volcanisme de point chaud, observé par exemple à Hawaii ou dans l'archipel des Samoa, libérant du basalte. Une partie du plancher océanique est donc composée de volcans actifs et de monts hydrothermaux. La plupart se situe le long des limites avec les plaques continentales. Les cheminées hydrothermales abritent des producteurs primaires tirant leur énergie des gaz volcaniques. Ces producteurs agissent notamment dans la décomposition et le recyclage du COD (Stone et al., 2019). Le bassin de Lau est le siège d'un volcanisme tholéiitique (basalte saturé en silice, caractéristique d'un arc océanique) et d'autres anomalies ont été observées dans les propriétés de la MOD. La Figure V.22 présente la distribution spatiale et verticale du rapport molaire du carbone des BB:BP le long de la section TONGA GPpr14. Trois volcans sous-marins sont localisés dans le bassin marginal de Lau. Le premier volcan (Panamax, station 5) présentait une faible activité hydrothermale. Les eaux environnantes se caractérisent par des enrichissements en composés volatils (CO_2 , H_2S), typique des fluides hydrothermaux, ainsi qu'en fer dissous (jusqu'à 48 nM, Tilliette et al., 2022). Les différents points de prélèvements de la station 10 sont proches du volcan sous-marin Simone. Au moment de la campagne TONGA, la circulation hydrothermale peu profonde semblait être suspendue au niveau de cette zone volcanique. Par ailleurs, une éruption avait été récemment observée à proximité, au site du volcan Metis entre octobre et novembre 2019. Néanmoins, la présence de panaches hydrothermaux a été mise en évidence au-delà de 1000 mètres de profondeur près de ce site (Guieu & Bonnet, 2019). Les rapports BB:BP sont relativement élevés (3 – 8) dans les eaux environnantes des volcans localisés (Figure V.22). Ces distributions contrastent avec les rapports BB:BP (< 2) du bassin Nord-fidjien (stations 2 et 3) et du gyre subtropical sud (stations 7 et 8) plus riches en BP et qui ne semblent pas impactés par hydrothermalisme. Des modifications des propriétés de la MOD induites par la température ont été mises en évidence dans l'environnement marin (Dittmar & Paeng, 2009 ; Koch & Dittmar, 2006). L'altération de la MOD en conditions hydrothermales a également été étudiée par Hawkes et al. (2016). Ces auteurs s'intéressent aux transformations moléculaires de la MOD extraite sur phase solide (SPE) des eaux profondes du Pacifique Nord. La MOD a été exposée expérimentalement à des températures entre 100°C et 380°C, à court terme (2 semaines) dans une eau de mer artificielle. Elle a ensuite été caractérisée par FT-ICR-MS. Une altération progressive de la MOD_{SPE} a été observée avec l'augmentation de température. Près de 93% de la MOD_{SPE} est dégradée à 380°C. Les poids moléculaires les plus hauts et les composés les plus riches en oxygène sont

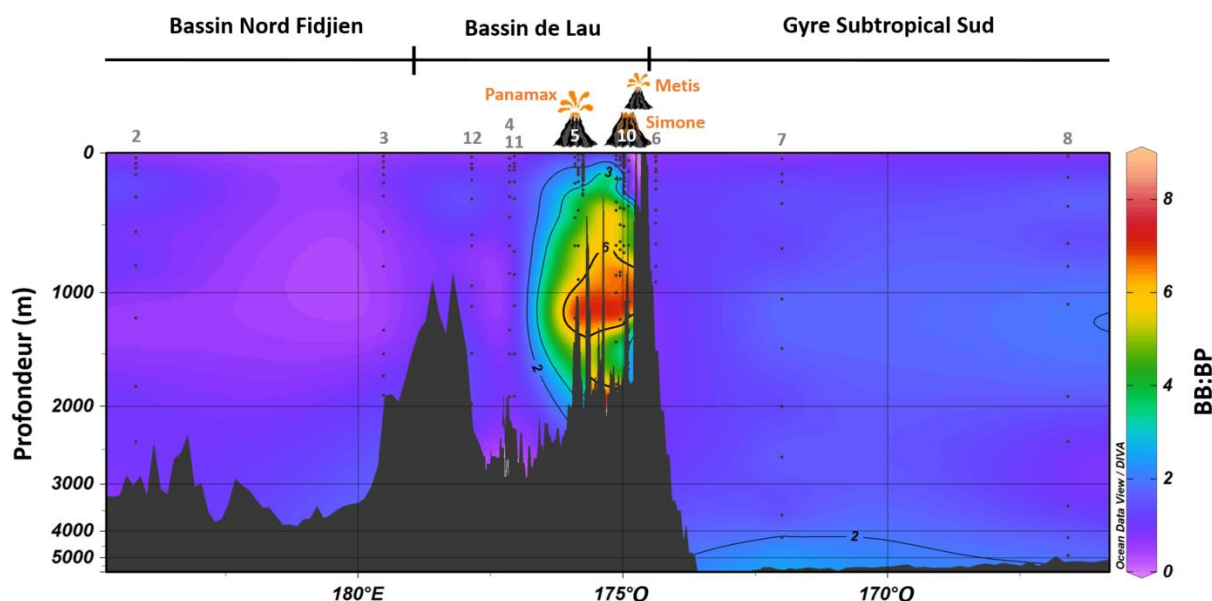


Figure IV.22. Distribution spatiale et verticale le long du transect de la campagne TONGA GPpr-14 (19°S – 21°S) du rapport molaire du carbone des dérivés de Biopolymères (*biopolymers by-products*, BB) sur les Biopolymères (BB:BP). Les stations impactées par activité hydrothermale sont localisées.

préférentiellement altérés ou éliminés, suggérant une décarboxylation et une déshydratation des fonctions acides carboxylique et alcools de manière rapide par dégradation thermique. Leurs résultats suggèrent qu'une altération abiotique hydrothermale de la MOD hydrophobe pourraient aussi avoir lieu à des températures supérieures à 68°C. Leurs expériences ont été réalisées en l'absence de phase minérale ou sédimentaire dans l'EDM artificielle, et démontrent une altération moléculaire importante et l'élimination quasi-totale de la MOD_{SPE} marine. Dans les environnements hydrothermaux, l'oxydation abiotique de la MOD par l'eau, l'oxygène, les nitrates, sulfates, et les minéraux oxydés, suivi d'une décarboxylation mènent à une dégradation progressive du poids moléculaire de la MOD, et dans les cas extrêmes son élimination de la solution. Les hautes température (> 300°C) de la circulation hydrothermale peuvent presque éliminer toute la MOD de l'eau lors de son contact avec le fluide. À des températures plus faibles, le devenir de la MOD n'est pas encore bien documenté. La section présentée tend à soutenir que l'activité hydrothermale peut affecter le fractionnement en taille du COD marin (Figure V.22).

Suite à une dégradation thermique à différents pH, des échantillons de MOD_{SPE} de la Ride Médio-Atlantique ont également été caractérisés par FT-ICR-MS par Rossel et al. (2017). Des analyses statistiques multivariées indiquent que la composition de la MOD est fortement influencée par la contribution du fluide hydrothermal à l'eau analysée (concentrations en Mg²⁺ entre 12 et 54 mM positivement corrélées avec la température mesurée de 8 à 375 °C). En

comparaison, le pH des fluides (entre 2,5 et 6,9) a une influence mineure. La MOD décomposée thermiquement présente une faible masse moléculaire, de plus faibles rapports O/C et perd en doubles liaisons équivalentes. Elle présente cependant une plus haute aromaticité.

La grande majorité des études sur la dégradation hydrothermale de la MOD s'intéressent à la MOD_{SPE} et donc le recouvrement des fractions de tailles du DOC n'est pas idéal. Beaucoup utilisent la FT-ICR-MS pour observer les dégradations, mais ne s'intéressent pas aux fractions de composés en dehors d'extraits sur résine : hydrophobes et majoritairement de FPM. Les récentes études présentent des expériences de dégradation thermiques et chimiques particulières en laboratoire, notamment dans des matrices d'EDM artificielles (Hawkes et al., 2016). **Les données présentées ici sont issues d'échantillons naturels filtrés avec un recouvrement optimal, car toute la colonne d'eau a été documentée. Par ailleurs, les données in-situ vont dans le sens des expériences en laboratoire.** Le fractionnement de la MOD observé in-situ est probablement dû à une alévation thermique de molécules de HPM. L'augmentation de la densité microbienne et sa diversification en zone impactée par hydrothermalisme (Hawkes et al., 2015) est également susceptible d'influencer son fractionnement.

IV.12. Conclusions

Ce travail présente la première description du spectre de taille de la MOD à grande échelle dans l'Océan Pacifique couplée à ses propriétés chimiques pour une étude de sa réactivité et de ses transformations. Cette nouvelle approche constitue une alternative à la définition des mêmes paramètres uniquement par l'examen de concentrations en COD. Les mesures de concentrations en COD ont été validées par intercomparaison avec les données historiques, validant l'application de la CES pour l'étude de la MOD en milieu océanique. Une mise en relation de ces concentrations avec l'UAO a permis d'estimer le pourcentage de COD soutenant la respiration microbienne. Ainsi, **le COD soutient environ 29% de la reminéralisation microbienne dans l'Océan Pacifique.** La dégradation du COD avec le vieillissement des masses d'eau dans l'Océan Pacifique a été décrite par un modèle cinétique de premier ordre. **La production de COD réfractaire ou la contribution du COD à la pompe microbienne de carbone a ainsi été estimée à $0,12 \pm 0,03 \text{ GtC an}^{-1}$. Ce flux est du même ordre de grandeur que le flux d'enfouissement du COP global ($0,1 \text{ GtC an}^{-1}$; Jiao et al., 2010).**

Au regard de la distribution du spectre de taille du COD, il apparaît que deux grandes voies possibles de dégradation de la MOD produite en surface dans l'océan ouvert modifie son spectre de taille :

- a) **Une dégradation rapide/intense de particules dans les OMZ engendre la formation de composés de FPM préférentiellement aux humiques, fraction majoritaire du COD.**
- b) **L'humification de la MOD a lieu quant à elle dans les masses d'eaux profondes et intermédiaires où les concentrations en oxygène sont suffisamment élevées pour soutenir une lente dégradation.**
- c) L'approche du fractionnement du COD par domaines et masses d'eau soutient l'hypothèse du continuum taille-réactivité énoncé par Benner & Amon (2015), à grande échelle en milieu naturel. **Une matière organique de HPM biodisponible est reminéralisée plus rapidement que les fractions de FPM.** Une importante contribution de composés neutres de FPM au COD à l'équateur, en zone HNLC subarctique et dans les trois OMZ étudiées confirme cette hypothèse. Un nouveau traceur du fractionnement de la MOD océanique est incarné par le rapport molaire BB:BP. Celui-ci peut être utilisé pour caractériser l'état de dégradation de la MOD le long de la colonne d'eau et en zone d'hydrothermalisme.

Les variations du rapport élémentaire C:N ou de l'aromaticité des fractions de la MOD de HPM sont observées alors que les concentrations en COD sont homogènes au-delà de la zone mésopélagique dans l'océan ouvert. **Ceci témoigne de l'intérêt d'une étude simultanée des propriétés chimiques de la MOD en plus de son contenu en carbone pour examiner sa labilité.**

Une minéralisation préférentielle de l'azote par rapport au carbone est observée dans tout les domaines biogéochimiques du Pacifique. Ceci suggère que le COD de HPM est un important réservoir d'azote pour les bactéries hétérotrophes, particulièrement à l'équateur.

Des SH non-réfractaires (C:N faibles) riches en azote sont présentes depuis les eaux de surface jusqu'aux eaux mésopélagiques. Des SH réfractaires (C:N élevés) sont

identifiées en dessous de $\sim 120 \mu\text{M}$ d'UAO, plus particulièrement aux profondeurs des eaux des NPDW et CDW ainsi que dans les eaux peu profondes (SPCW) des bassins marginaux du Pacifique Sud-Ouest Tropical. Les SH non-réfractaires sont possiblement générées au cours de la dégradation du phytoplancton (riche en azote) et de la dégradation bactérienne de ces cellules (lyse, transformation microbienne). Les rapports non-redfieldiens indiquent également une reminéralisation préférentielle de l'azote par rapport au carbone humique. La MOD humique aromatique est produite en surface et est décondensée en SH semi-réfractaires en zone mésopélagique lors de la biodégradation par les bactéries hétérotrophes. L'état de dégradation des SH dans les eaux circumpolaires supérieures (UCDW) et les eaux profondes (NPDW) témoignerait de l'influence de la dégradation à long terme des noyaux aromatiques et des doubles liaisons conjuguées. Un contenu relativement plus important en humiques aromatiques ($> 0,5\%$) dans les eaux abyssales (LCDW & AABW) et à l'approche des sédiments pourrait attester d'un mélange de SH semi-réfractaire et réfractaires. Un vieillissement microbien de SH labiles produites en surface induirait leur décondensation le long de la colonne d'eau. Par ailleurs, il semble que les intervalles de C:N et de $\%C_{\text{arom}}$ des fractions de MOD extraites par différentes méthodes (ultrafiltration, résines SPE, XAD) ne sont pas basées sur suffisamment de mesures pour assigner les valeurs observées à l'ensemble de la colonne d'eau. Ceci témoigne des limites de représentativité des mesures à toutes les profondeurs à la suite d'extractions, pour dresser un comparatif réel aux propriétés chimiques de la MOD sans extractions préalables.

La part de SH détectable par méthode électrochimique (SH électroactives, SHe) est représentative de la capacité complexante de cette fraction. La création de nouveaux sites de complexations au sein des SH en profondeur dans l'Océan Pacifique suite à leur dégradation en zone mésopélagique a été suggérée. **En combinant ces résultats avec l'évolution de l'abondance de l'azote dans la matière humique, il semble que la reminéralisation préférentielle de l'azote entraîne une oxydation non-minéralisante des SH (pas de perte de carbone).** Cette oxydation a pour effet d'augmenter le rapport oxygène:carbone (O:C) de la matière (Bercovici et al., 2018 ; Lechtenfeld et al., 2014) avec l'apparition de fonctions carboxyles, phénoliques et carbonyles (Blazevic et al., 2016), suspectées comme étant les principaux sites de complexation des métaux par les SH (Buck et al., 2018 ; Bundy et al., 2015 ; Fourrier et al., 2022a).

Les mesures des composés de types TA tendent à confirmer l'hypothèse selon laquelle ceux-ci ont une origine phytoplanctonique autochtone. **La nouvelle méthode utilisée (combinaison CES/Ad-CSV) a permis l'obtention du premier jeu de données de la composante soufrée de la MOD par mesures réelles, c'est-à-dire sans extraction préalable (induisant une perte de matière) ou extrapolation de données. La présence de soufre semble détectable à la fois dans la MOD labile et réfractaire de FPM.** Les données présentées suggèrent une reminéralisation bactérienne préférentielle du soufre par rapport au carbone sur les ~50 premiers mètres du bassin du Pacifique, témoignant de la labilité de cet élément en surface. Cette reminéralisation a lieu au sein de la fraction hydrophile de FPM de la MOD. Comme pour le COD, la réfractabilité du SOD semble être maximale en profondeur avec le vieillissement des masses d'eaux (C:S maximal). **Les données présentées ne permettent pas de soutenir que la sulfuration peut expliquer la réfractabilité de la MOD dans les eaux les plus anciennes de l'océan (NPDW).** Une accumulation de composés de FPM fortement oxydés dans l'océan profond, conformément à l'hypothèse de Benner & Amon (2015), plutôt que leur sulfuration (Pohlabeln et al., 2017) semble être envisageable pour expliquer la réfractabilité de la MOD océanique.

L'hydrothermalisme peut être à la fois une source de MOD par transformation de matériel inorganique et/ou peut directement agir dans la transformation MOD déjà produite dans le milieu, la rendant plutôt réfractaire. Les fluides de hautes températures sont considérés comme des sources de MOD de FPM après synthèse abiotique, qui est thermodynamiquement favorable à hautes températures en présence de gaz réduits et de catalyseurs minéraux (Hawkes et al., 2015 ; McDermott et al., 2015). Une étude plus détaillée des propriétés des ligands du fer de type humique au cours de la campagne TONGA GPpr14 est proposée dans le chapitre VI, pour améliorer la compréhension des interactions entre les ligands organiques et les métaux d'origine hydrothermale.

Il est important de souligner que la grande majorité des résultats présentés ont été obtenus à partir d'échantillons dont seulement ~10 ml ont été employés pour l'ensemble des analyses. Aucun traitement préalable n'a été nécessaire en amont de ces analyses. Ceci atteste de l'attractivité de la méthode multi-analytique abordée pour la caractérisation de la MOD océanique. L'étude plus spécifique du complexe fer-humique nécessite d'avantage d'eau (~60 ml) et est abordé dans le chapitre suivant.

Chapitre VI

Rôle des ligands du fer de type humique dans la biodisponibilité et la stabilisation du fer dissous dans l'Océan Pacifique Sud- Ouest Tropical

VI.1. Contexte

Ce chapitre est présenté sous la forme d'un projet d'article à comité de lecture qui sera soumis à l'automne 2022 (**Dulaquais, G., Fourier, P., Tilliette, C., Guieu, C., & Riso, R.**). Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le LEMAR (IUEM – UBO – Brest) et le Laboratoire d'Océanographie de Villefranche-Sur-Mer (LOV-IMEV).

La grande variété des ligands organiques du fer dissous (L_{Fe}) dans l'eau de mer est un verrou analytique à leur caractérisation détaillée. Dans l'Océan Pacifique, les composés sidérophores ont des concentrations de l'ordre de la picomole (Bundy et al., 2018 ; Hawko et al., 2021), ce qui est éloigné des concentrations nanomolaires en L_{Fe} observées dans ce bassin (Buck et al., 2018). Différemment les substances humiques (SH) peuvent représenter une fraction substantielle du réservoir des L_{Fe} (Dulaquais et al., 2018a ; Sukekava et al., 2018 ; Whitby & van den Berg, 2015). Ces SH ont une fraction dite électroactive (SHe) quantifiable et convertible en une concentration de L_{Fe} . Cette conversion permet alors de définir la concentration en équivalent ligand des SHe (L_{FeHS}). Le premier objectif de ce travail est de quantifier les L_{FeHS} et de mesurer la quantité réelle de fer dissous (dFe) complexée par les SHe dans l'Océan Pacifique Sud-Ouest Tropical. Cette quantification doit permettre, dans un second temps, d'étudier les liens existants entre les biogéochimies du fer et des SH dans un contexte d'hydrothermalisme peu profond. Ce travail s'inscrit dans le cadre de la campagne TONGA, qui s'est déroulée dans une zone océanique où d'importantes quantités de fer dissous émanent des fluides hydrothermaux (Tilliette et al., 2022).

Lors du mélange du fluide hydrothermal avec l'eau de mer, la majorité du fer émis est rapidement oxydé et précipite sous forme d'oxyhydroxides de fer (FeOx, Cotte et al., 2020). Ces FeOx peuvent partiellement persister en phase dissoute ($< 0,2 \mu m$) sous forme de nanoparticules colloïdales (Lough et al., 2019). Ce fer colloïdal peut alors être transporté sur de longues distances dans la colonne d'eau (Fitzsimmons et al., 2017). À notre connaissance l'étude de la stabilisation/solubilisation du fer émis par les sources hydrothermales par les L_{FeHS} n'a fait l'objet d'aucune étude publiée. Ici nous présentons un suivi cinétique de la solubilisation de FeOx par les L_{FeHS} au cours d'expériences menées au laboratoire. Ces expériences apportent un nouveau regard sur le devenir et la biodisponibilité du fer d'origine hydrothermale.

The role of humic type ligands in the bioavailability and stabilization of dissolved iron in the Western Tropical South Pacific Ocean

Gabriel Dulaquais^{1*}, Pierre Fourrier¹, Chloé Tilliette², Cécile Guieu², Ricardo Riso¹

¹Laboratoire des Sciences de l'Environnement Marin CNRS UMR 6539, Institut Universitaire Européen de la Mer, Université de Bretagne Occidentale. Place Nicolas Copernic - 29280 Plouzané, France. ²Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire d'Océanographie de Villefranche, LOV, Villefranche-sur-Mer, France.

*Corresponding author. Email: gabriel.dulaquais@univ-brest.fr.

Abstract

The high N₂ fixation rate observed in the Lau Basin of the tropical western South Pacific (WTSP) potentially results from iron fertilization by shallow hydrothermal systems. Iron bioavailability is crucial but it is still unknown how iron is bioavailable within an organic complex and how organic ligands stabilize hydrothermal iron inputs. Here, we provide new data on the spatial and vertical distribution of the soluble ubiquitous humic-like ligands (L_{FeHS}) and their associated dFe in the WTSP. Our data show that L_{FeHS} are intermediate strength ligands primarily produced in surface waters and partially mineralized in mesopelagic waters. L_{FeHS} was not correlated with dissolved organic carbon, indicating that it is a qualitative property of organic matter. A substantial fraction of dFe was complexed by L_{FeHS} and bioavailable to phytoplankton. The saturations of L_{FeHS} observed in all samples indicate that part of dFe is not available for complexation with L_{FeHS}. Possible reasons are competition between dFe and dissolved copper and/or the inability of L_{FeHS} to access colloidal dFe. The study of two volcanic sites suggest that L_{FeHS} can be produced in these environments by transformation of organic matter within the fluid. However, L_{FeHS} can only partially solubilize the hydrothermal dFe released in this area (~3%). Based on controlled laboratory experiments, we proposed that the observed low solubilization yield results from the inability of L_{FeHS} to solubilize aged FeOx (refractory after 1 week of maturation) and to form stable complexes with Fe(II) species.

Keywords: Iron, Organic complexation, Humic substances, Hydrothermal vents, Pacific Ocean.

Highlights:

Humic-type ligands are not correlated to dissolved organic carbon concentrations

Iron is bioavailable when complexed to humic substances

Age of iron oxyhydroxides control their dissolution by humic substances

Inability of L_{FeHS} to access colloidal iron and to form stable Fe(II) complexes

1. Introduction

Iron bioavailability is crucial for marine life and in large part of the ocean primary producers are iron limited or co-limited (Moore et al., 2013). In seawater dissolved iron (dFe) geochemistry is governed by a complex redox chemistry limiting the solubility of inorganic dFe at subnanomolar levels (Croot & Heller, 2012; Martin & Fitzwater, 1988; Martin & Gordon,

1988; Martin et al., 1989, 1991; Rose & Waite, 2003a; Sung & Morgan, 1980). Large-scale measurements of oceanic dFe concentrations conducted in the context of the GEOTRACES program (Schlitzer et al., 2017) evidenced that dFe can be found at higher concentration than the subnanomolar solubility limit defined by Liu and Millero (2002). These observations indicate that another parameter interplays in the solubility of dFe: the organic complexation. Chelation with organic ligands enhances iron solubility and almost all dFe is thought to be complexed by natural ligands in seawater (Gledhill & van den Berg, 1994; Rue & Bruland, 1995; van der Berg, 1995; Wu & Luther III, 1995). Characterization of sources, distributions, chemical functions and reactivity of these ligands need to be assessed to improve our understanding of dFe biogeochemistry (Benner, 2011; Bundy et al., 2015; Gledhill & Buck, 2012; Hassler et al., 2017; Hunter & Boyd, 2007; Macrellis et al., 2001). Organic iron-binding ligands (L_{Fe}) are themselves part of the dissolved organic carbon (DOC) pool, the largest organic carbon pool in oceans (Guo et al., 1995) but the wide variety of ligand types is a barrier for a detailed characterization of these organic compounds. Discrimination of ligand classes using cathodic stripping voltammetry with competing ligand exchange (CLE-CSV) is the actual most commonly method used to quantify L_{Fe} (Gledhill & Buck, 2012). CLE-CSV methods permit an operational classification of ligands depending of their binding strength. According to the Gledhill & Buck (2012) classification, there are the strong (L_{Fe1} , $\log K_{Fe \cdot L_1} > 12$), the intermediate (L_2 , $11 \leq \log K_{Fe \cdot L_2} \leq 12$) and the weak classes (L_3 , $\log K_{Fe \cdot L_3} < 11$), another weaker class (L_4 $\log K_{Fe \cdot L_3} < 10$) can even be introduced for L_{Fe} of very low strength. Nevertheless CLE-CSV have methodological caveats (Gerringa et al., 2021) and the presence of dFe species non-labile for complexation with the competing ligand can lead to over and underestimations of L_{Fe} . Recent advances in mass spectrometry open perspectives for the study of siderophores a class of strong ligands (Boiteau & Repeta, 2015). Environmental studies shown that siderophores compounds are at picomolar levels in seawater (Bundy et al., 2018; Hawko et al., 2021) that is far lower than nanomolar ambient L_{Fe} concentrations recorded in seawater (Buck et al., 2018). Thereby efforts must be conducted to study other ligand type such as polyphenols compounds, extracellular polymeric substances (EPS) and humic substances (HS).

Maillard (1912) described the chemistry of HS for the first time, and this terminology encompasses several definitions, depending on the type of measurement applied to the particulate or dissolved fraction (Davies & Ghabbour, 2003; Riso et al., 2021). HS can be operationally separated into its soluble part (fulvic acids) and insoluble (humic acids) in acidic conditions (De Paolis & Kukkonen, 1997; MacCarthy et al., 1979; Thurman & Malcolm, 1981). Marine HS are belived to originate from the decomposition of (macro)biomolecules (derived

from phytoplankton) microbially-degraded in the ocean interior (Hedges et al., 1992; Hertkorn et al., 2006; Tranvik, 1993). The importance of HS in the stabilization of trace metals in the dissolved phase is known since the early 80's (Boggs et al., 1985) but the difficulties to isolate HS from seawater prevented the study of these compounds and their interactions with iron for decades.

Recent studies demonstrate the ubiquitousness of HS in the ocean that account for more than a half of the DOC oceanic concentrations (Fourrier et al., 2022a; Zigah et al., 2017). Among the different compounds making HS, some are “electroactives” and able to complex trace elements. The electroactivity is a property of HS measurable by electrochemical methods (Dulaquais et al., 2018a; Sukekava et al., 2018; Whitby and van den Berg, 2015). Electroactivity of HS is representative of the density of the functional groups involved in metal complexation. For iron, the latter seem to be oxygen-containing functional groups such as carboxyl and phenol moieties (Blazevic et al., 2016). Electroactivity can be converted into concentration of iron ligand of humic nature (L_{FeHS}) providing a quantification of this ligand class. Field measurements show that electroactivity strongly decreases from fresh to marine waters (Riso et al., 2021) and from subsurface to deep waters in the ocean (Dulaquais et al., 2018a; Fourrier et al., 2022a) however the impacts of biogeochemical processes (e.g. mineralization, photobleaching) on this property remain unclear. In regard with CLE-CSV data, L_{FeHS} mainly belong to fall into the intermediate class of ligand (e.g. L2; Gledhill & Buck, 2012; Laglera and van den Berg, 2009) but this complex mixture possibly include some of other classes (Perdue & Lytle, 1983; Laglera et al., 2019). Field observations (Buck et al., 2018) and numerical simulations (Misumi et al., 2013) suggest that L2 type ligands regulate the dFe distribution as well as its residence time in the deep ocean (Hunter & Boyd, 2007). Considering the persistence of L_{FeHS} throughout the water column (Dulaquais et al., 2018a; Fourrier et al., 2022a; Laglera et al., 2019; Whitby et al., 2020b), the role of L_{FeHS} in the iron marine biogeochemistry need to be further considered. Interactions between iron and L_{FeHS} were previously investigated by measuring both parameters independently (Batchelli et al., 2010; Bundy et al., 2014, 2015; Krachler et al., 2015; Laglera & van den Berg 2009; Slagter et al., 2017; Dulaquais et al., 2018a) raising ever more questions on the links between the biogeochemistries of both parameters.

Thanks to the optimization of electrochemical methods a new turn has recently be operated with the possibility to quantify the effective amount of iron complexed by L_{FeHS} (dFe-HS) in a natural sample (Sukekava et al., 2018). The first application of this methodology to samples from the Arctic Ocean evidenced that dFe-HS represents ~80% of total dFe in this basin impacted by riverine inputs (Laglera et al., 2019). This result have large implications notably for dFe export

from the surface Arctic to the deep Atlantic and encourages the scientific community to extend these kind of measurements to other oceanic basins. To confirm the importance of L_{FeHS} in the iron biogeochemistry we need new data. Indeed data from deep samples are still scarces (Whitby et al., 2020a) and the hydrothermal systems that provide large amount of dFe to the deep ocean (Resing et al., 2015) have not, to our knowledge, been documented in terms of interactions between L_{FeHS} and dFe.

In this context, we explored the vertical and spatial distributions of L_{FeHS} and dFe-HS in the oligotrophic waters of the Western South Tropical Pacific (WTSP) Ocean. Samples were collected along a transect impacted by shallow hydrothermal vents (TONGA expedition) with the aim to shed light on the role of L_{FeHS} in the stabilization of hydrothermal dFe. As iron oxyhydroxide (FeOx) are massively released by hydrothermal systems and can persist under colloidal form in distal plume (Fitzsimmons et al., 2017; Lough et al., 2019), we conducted complementary kinetic experiments to enlighten the capacity of L_{FeHS} to solubilized FeOx in seawater

2. Material and Methods

2.1 Sampling

Samples were collected during the TONGA GEOTRACES GPpr14 cruise onboard the R/V *L'Atalante* in November 2019 (20°S – 24°S ; -166°O – 165°O). Sampling was operated using a trace metal clean polyurethane powder-coated aluminum frame rosette (TMR) equipped with twenty-four 12 L Teflon-lined GO-FLO bottles (General Oceanics) and attached to a Kevlar® wire. Potential temperature (θ), salinity (S), and dissolved oxygen (O_2), were retrieved from the conductivity–temperature–depth (CTD) sensors (SBE9+) deployed on the TMR. The cleaning protocols of all the sampling equipment followed the guidelines of the GEOTRACES Cookbook (<http://www.geotraces.org>). After recovery, the TMR was directly transferred into a clean container equipped with a class 100 laminar flow hood. Samples were then taken from the filtrate of particulate samples (collected on acid cleaned polyethersulfone filters, 0.45 μm supor) and collected into acid cleaned and sample-rinsed HDPE 125 mL bottles. Immediately after collection, samples were double bagged and stored at -20°C until analysis in a shorebased laboratory.

2.2 Reagents

All aqueous solutions and cleaning procedures used ultrapure water (resistivity $> 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$, MilliQ Element, Millipore®). An acidic solution (hydrochloric acid, HCl, 0.01 M,

Suprapur®, >99%) of $1.24 \mu\text{mol L}^{-1}$ iron (III) was daily prepared from a stock solution (1 g L^{-1} , VWR, Prolabo, France). The borate buffer (H_3BO_3 , 1M, Suprapur®, Merck, Germany, 99.8%) was prepared in 0.4 M ammonium solution (NH_4OH , Ultrapure normatom, VWR Chemical, USA, 20-22%). The potassium bromate solution (KBrO_3 , 0.3 M, VWR Chemical, USA, $\geq 99.8\%$) was prepared in ultrapure water. *Suwannee River Fulvic Acids* (SRFA, 1S101F) were purchased at the International Humic Substances Society (IHSS). The SRFA standard stock solution (22.86 mg L^{-1}) was prepared in ultrapure water and saturated with iron according to its iron binding capacity in seawater determined by Sukekava et al., 2018. Saturated SRFA solution equilibrated overnight before its use. Exact concentration of the SRFA stock solution was determined by size exclusion chromatography analysis (Dulaquais et al., 2018b). Artificial seawater (Salinity = 35; $\text{pH} = 8.2 \pm 0.05$) used for FeOx dissolution experiments was prepared by dissolving: sodium chloride (NaCl , 6.563 g, ChemaLab NV, Belgium, 99.8%), potassium chloride (KCl , 0.185 g, Merck, Germany, 99.999%), calcium chloride (CaCl_2 , 0.245 g, Prolabo, France, $> 99.5\%$), magnesium chloride (MgCl_2 , 1.520 g, Merck, Germany, 99-101%), magnesium sulfate (MgSO_4 , 1.006 g, Sigma-Aldrich, USA, $\geq 99\%$), sodium bicarbonate (NaHCO_3 , 0.057 g, ChemaLab NV, Belgium, $>99.7\%$) in ultrapure water (250 mL). Artificial seawater was then UV irradiated for 2 hours in order to remove all traces of organic contaminants.

2.3 Analysis of iron-binding ligands of humic type (L_{FeHS}) and of dissolved iron-humic concentrations (dFe-HS)

The determination of iron-binding ligand of humic type (L_{FeHS}) was performed on 212 samples from the TONGA expedition. Analyses were operated by cathodic stripping voltammetry (CSV) using a polarographic Methrom 663VA stand connected to a potentiostat/galvanostat ($\mu\text{autolab 2}$, Methrom®,) and to an interface (IME 663, Methrom®). Data acquisition was done using the NOVA software (version 10.1). The method used in this study was initially developed by Laglera et al. (2007) and adapted by Sukekava et al. (2018). The method is based on the adsorption at pH 8 of a Fe-humic complex at the surface of a mercury drop electrode under a potential fixed at -0.1 V (vs Ag/AgCl) and its reduction during linear stripping of potentials (0.1 to 0.8). In the presence of 30 mmol L^{-1} bromate, the reduction of the Fe-humic complex provides a quantitative peak at -0.5 V (vs Ag/AgCl) with an intensity proportional to the concentration. In this study, the samples were defrozed at 4°C , poured in a 250mL Teflon® bottle and pH was set to 8.00 ± 0.05 by the addition of a borate buffer (final concentration 10 mM) and adjusted by small additions of an ammonia solution. A first aliquote of the sample

was then poured in a Teflon® vials (Savillex®) in order to detect the natural iron-humic complex (Sukekava et al., 2018). Then the sample was spiked with 10 nmol L⁻¹ of iron to saturate with iron all eHS in the initial sample. After equilibration, aliquots (15 mL) of the sample were placed into 3 other different Teflon® vials (Savillex®); among them two were spiked with a SRFA standard (1S101F; standard additions of 50 and 100 µg L⁻¹ respectively), and left for overnight equilibration. After equilibration, the 4 aliquots of samples were successively placed into a Teflon® voltammetric cell and analyzed by linear sweep voltammetry (-0.1 to -0.8 V vs Ag/AgCl) after 180 s of nitrogen (N₂) purge (Alphagaz®, Air liquide) and a 90 s deposition step. The absence of quantitative signals in ultrapure water ensures no contamination all along the analytical process. Peak heights were extracted using NOVA version 10.1 software to determine the electroactive humic concentrations (determined in µg eq-SRFA L⁻¹). Errors of these measurements were determined using a least squares fit function. We converted electroactive humics concentrations into L_{FeHS} similarly to Sukekava et al., 2018, using the binding capacity of the model humic-type ligand SRFA used (1S101F) for dFe in seawater (14.6 ± 0.7 nmolFe mgSRFA⁻¹; Sukekava et al., 2018). Similar conversions were previously done in the recent literature (Dulaquais et al., 2018a; Laglera et al., 2019; Whitby et al., 2020a; Fourrier et al., 2022a). The limit of detection (LOD) for 90 s of deposition time was calculated as three times the mean standard deviation all the samples analyzed (n = 212). LOD was estimated at 0.11 nmol eqFe kg⁻¹. After data treatment, 30 samples were below the calculated LOD, they were discarded from the dataset resulting in 182 datapoints for L_{FeHS}. Voltammetric peaks of the first (i₀, pH adjusted sample) and second (i₁, pH adjusted and iron saturated) aliquots permits the determination of the initial amount of dissolved iron bounded to humic-type ligands in the sample. This was determined according to equation (1), first introduced by Sukekava et al., 2018.

$$(1) [\text{dFe-HS}]_{\text{sample}} = i_0/i_1 * L_{\text{FeHS sample}}$$

Because no dFe-HS blank signal can be determined (several samples with no i₀ signal), the LOD was defined as three times the standard deviation of the lowest dFe-HS concentration measured (0.01 ± 0.01 nmol eqFe kg⁻¹) and was estimated to be 0.03 nmol eqFe kg⁻¹. After data treatment, 32 samples had a [dFe-HS] below the calculated LOD; they were removed from the dataset resulting in 150 datapoints for dFe-HS.

2.4 Dissolution of iron oxyhydroxide (FeOx) by L_{FeHS}

Experimental dissolutions of FeOx by humic type ligands were carried out as a function of time and age of FeOx. UV irradiated artificial seawater was spiked with 100 nmol L⁻¹ of a stock solution of dFe. In absence of organic ligands the limit of solubility of dFe is subnanomolar (Liu and Milero, 2002) thereby dFe would rapidly form iron oxyhydroxides (Rose and Waite 2003b). Iron spiked artificial seawater was then placed on an agitation table (320 rpm, IKA®KS basic) to let FeOx stabilize and ageing. After a hand intense shaking (10 s), aliquots (1.5 mL) of iron spiked artificial seawater were sampled at 1 min, 1 hour, 6 hours and every day during one week and two weeks after FeOx initial formation. Aliquotes of the FeOx solution were directly put in contact with 13.5 mL of a SRFA solution (buffered pH = 8.00 ± 0.05, final concentration 0.5 mg-SRFA L⁻¹ in UV irradiated artificial seawater) in a Teflon voltammetric cell. After an initial N₂ purge of 180 s the dissolution kinetic of FeOx by SRFA was followed by CSV during 30 cycles using the same voltammetric conditions as described in section 2.3 with N₂ purge and deposition times set at 15 s and 90 s respectively.

2.5 Competition between natural humic type ligands with Gallic acid for iron complexation

Strenght of natural humic type ligands were determined by ligand competition experiments between natural sample and gallic acid. Experiments were conducted for two samples, one surface water sample collected at 25 m at station 6 and one sample collected at a depth influenced by hydrothermal activity (Panamax site, 185 m depth). The design of the experiment is presented figure S1 and is based on the measurement of the FeHS voltammetric signal in same sample that suffers from different additions of dFe and/or gallic acid (GA). The binding properties of GA for iron (III) we used are those described in Gonzalez et al., 2019 (L_{FeGA} = 2.75 nmolFe nmol GA⁻¹; LogK_{FeGa} = 9.1).

The competition is based on the equilibrium between dFe and L_{FeHS} (equation 2) and between dFe and Gallic acid (equation 3).

$$(2) K_{FeHS} = \frac{[dFeHS]}{[LFeHS]' * [Fe']}$$

$$(3) K_{FeGA} = \frac{[dFeGA]}{[GA]' * [Fe']}$$

With K_{FeHS} and K_{FeGA} the conditional stability constants of natural humic type ligands and of gallic acid for dissolved iron respectively, [dFeHS] the concentration of iron bounded to

natural humic type ligands, $[L_{\text{FeHS}}]'$ the unsaturated humic type ligands concentration. $[\text{Fe}]'$ the inorganic iron species, $[\text{dFeGA}]$ the concentration of iron bounded to gallic acid and $[\text{GA}]'$ the unsaturated gallic acid ligands concentration

When the two ligands are in competition, the conditional stability constant of the natural humic type ligands can be calculated according to equation 4.

$$(4) K_{\text{FeHS}} = \frac{[\text{FeHS}] * [\text{GA}']}{[\text{FeGA}] * [L_{\text{FeHS}}']} * K_{\text{FeGA}}$$

The FeHS voltametric signal increasing linearly with iron, the iron concentration complexed by humic type ligands in a sample can be determined as the ratio between the FeHS signal generated by a sample (i) divided by the FeHS signal of the samples saturated with dFe multiplied by the binding capacity of the sample (L_{FeHS} , see equation 1). The free humic type ligands can be then determined using equation 5.

$$(5) [L_{\text{FeHS}}'] = [\text{dFeHS}] - L_{\text{FeHS sample}}$$

Then if inorganic iron species Fe' are largely exceeded by dFe, when GA (saturated with dFe or not) is added with a known concentration in a sample ($L_{\text{FeGA sample}}$), it is possible to calculate $[\text{FeGA}]$ and $[\text{GA}']$ according to equation 6 & 7

$$(6) [\text{dFeGA}] \sim \text{dFe} - [\text{dFeHS}]$$

$$(7) [\text{GA}'] = L_{\text{FeGA sample}} - [\text{dFeGA}]$$

2.6 Analysis of dissolved iron (dFe)

Dissolved iron concentrations measurements were operated by flow injection and chemiluminescence detection (FIA-CL) in a clean room shorebased laboratory at the Laboratoire d'Océanographie de Villefranche. The method firstly described by Blain et al. (2008) was adapted from the protocol described in Obata et al. (1993) with improvements detailed in Tilliette et al. (2022). Briefly, the analysis was performed in a closed system with no external manipulation minimizing potential contaminations. All tubes used in the analytical system were made of Teflon™ with the exception of peristaltic pump Tygon™ tubes. For optimal DFe sorption onto the 8-HQ resin, the pH of the samples was adjusted to 5 (Ultrapure ammonia (20-22%, Ultrex II, J.T. Baker© and purified ammonium acetate buffer). Elution of the sorbed DFe was done with 0.7M HCl (Suprapur®) mixed with 0.74 M luminol, 1M ammonia and 0.7 M hydrogen peroxide. A photomultiplier detects the luminescent reaction at the end of the circuit. Considering the range of DFe concentrations between the samples, the

calibration curves were adapted depending of samples. For the DFe-rich samples, they were diluted in a DFe depleted seawater collected in the subtropical Pacific Gyre (St. 8). The final concentration of those diluted samples did not exceed 5 nM and a 0-5 nM calibration curve was used in that case. Each sample was analyzed in triplicate. Analytical performance are detailed in Tilliette et al. (2022). The mean analytical blank was 21 ± 22 pM and the detection limit was 16 ± 7 pM.. Method accuracy was evaluated daily by analyzing the GEOTRACES Surface (GS) seawater. GS standard analyses for DFe averaged 0.510 ± 0.046 nM ($n = 24$) which compares well with community consensus concentrations of 0.546 ± 0.046 nM.

2.7 Analysis of dissolved organic carbon

Dissolved organic carbon concentrations were determined by size exclusion chromatography with multi detectors according to the methodology described in Fourrier et al (2022a). Accuracy of measurements were checked by analyzing deep sea reference samples (DSR, Hansell lab, Florida) each set of ten samples.

3. Hydrography and hydrothermal context

Three distinct basins were crossed and sampled during the TONGA expedition (Figure 1a). The large back arc North Fiji Basin (grey dot, station 2), the shallow Lau Basin (clear blue dots, stations 3, 4, 6, 11 and 12) and the South Pacific Gyre (deep blue dots, stations 7 and 8). In the Lau Basin, two shallow hydrothermal sites were sampled (orange triangles, stations 5 and 10, Figure 1a) with an enhanced resolution, (4 to 5 casts). These sites are submarine volcanoes called *Panamax* (station 5) and *Simone* (station 10, Guieu & Bonnet, 2019). Among the two volcanoes, the activity of *Simone* was likely stopped, probably due to the eruption of the *Metis* Volcano (Plank et al., 2020).

Low surface chlorophyll a concentrations (< 0.2 mg m⁻³ derived from satellite data, MODIS-Aqua MODISA simulations, Figure 1a) and extremely low nutrients concentrations (NO_3^- and $\text{PO}_4^{3-} < 50$ nmol L⁻¹) reflect the ultra oligotrophy of North Fidji basin and of the South Pacific Gyre at time of sampling the studied area. The Lau basin was marked by higher chlorophyll a surface concentrations than the subtropical gyre (Figure 1) indicating that primary production was enhanced in this area. This higher Chl a contrast with the extremely low nutrient concentrations and may be related to the high population of diazotrophs (S. Bonnet personal communication) in this area as previously observed (Bonnet et al., 2017). Island effect and iron fertilization by shallow hydrothermal system were proposed as explanations for this hotspot of diazotrophy (Guieu et al., 2018).

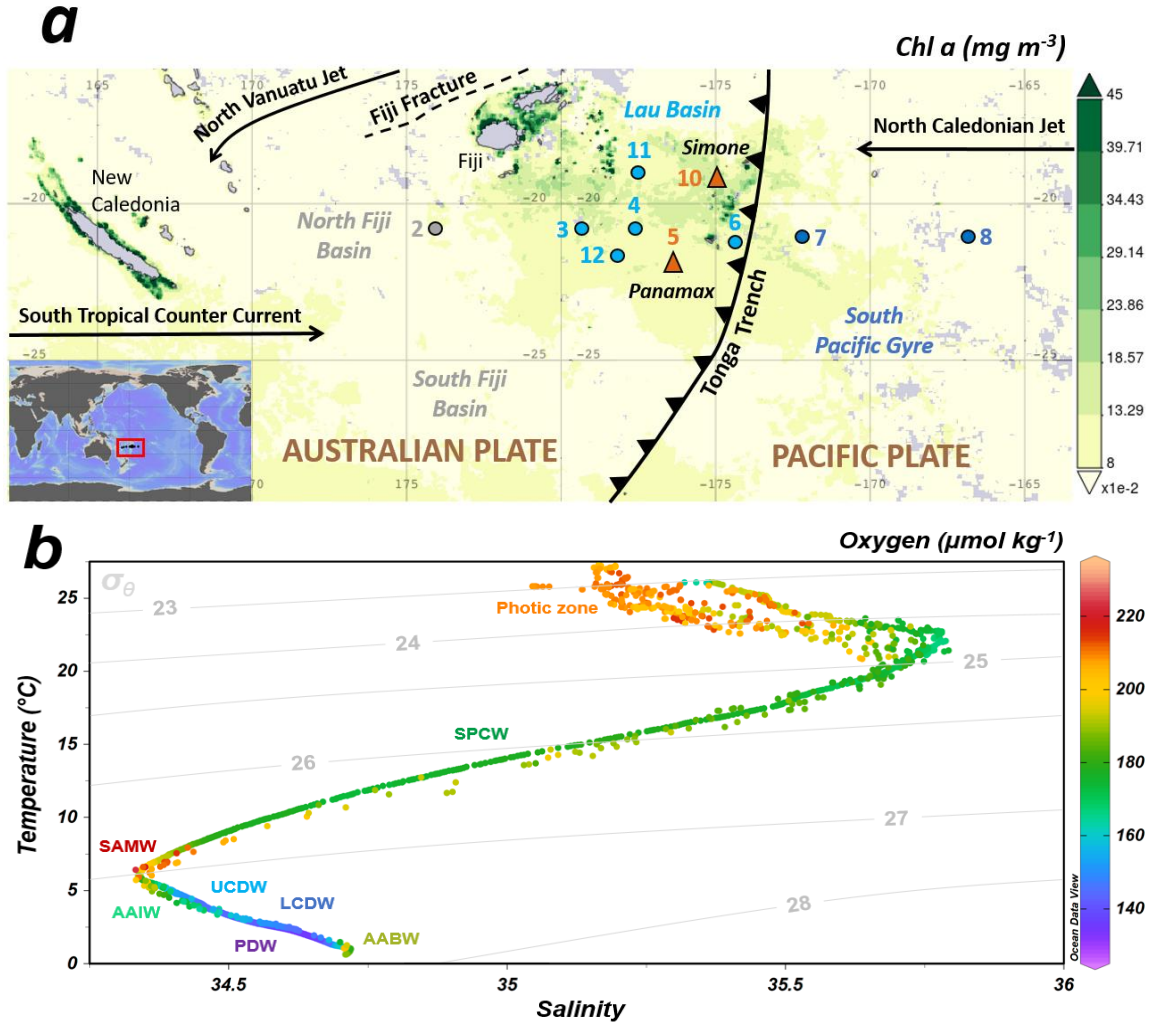


Figure 1. (a) Location of the TONGA GPpr14 cruise superimposed on a time average map of chlorophyll *a* (mg m^{-3} ; 8-daily 4-km over 2019-11-09 – 2019-12-09) in the Western Tropical South Pacific Ocean (WTSP). Figure generated using Giovanni (giovanni.gsfc.nasa.gov). Numbers are sampled stations. Grey dot indicate the station sampled in the Fiji Basin, clear blue dots the station sampled in the Lau Basin and deep blue dots for the stations of the South Pacific Gyre. Orange triangles are the location of the two volcanic site identified. Ocean currents are represented by black arrows and the Tonga Trench is also located. (b) Temperature-Salinity diagram of the study area with the color corresponding to associated dissolved oxygen concentrations (O_2 expressed in $\mu\text{mol kg}^{-1}$). Grey lines indicate the potential densities (referenced to a pressure of 0 dbar). Water masses defined on (Temperature and Salinity) are indicated (see text for abbreviations). Figure generated using ODV software.

Along the transect, thermocline waters were mainly influenced by the South Equatorial Current (Fumenia et al., 2018) and can be divided into two branches. On the one hand, the North Vanuatu Jet (Figure 1a) brings warm, salty and relatively low oxygenated waters to the Melanesian Archipelago (Sokolov & Rintoul, 2000; Webb, 2000; Wyrski, 1962). On the other hand, the North Caledonian Jet ($\sim 18^{\circ}\text{S}$) advects, from the South Pacific Gyre, waters more

oxygenated between the photic zone ($> 210 \mu\text{mol O}_2 \text{ kg}^{-1}$, $T > 22^\circ\text{C}$, Figure 1b) and ~1500 meters deep (Figure 1b, Gasparin et al., 2014; Gourdeau et al., 2008; Kessler & Cravatte, 2013). In the lower thermocline (between $\sigma_{\theta}25.10$ and $\sigma_{\theta}26.80$), a strong decreasing gradient of salinity and associated temperature, indicates the inclusion of the South Pacific Central Waters (SPCW, $[\text{O}_2] \approx 180 \mu\text{mol kg}^{-1}$, Figure 1b). As discussed by Hartin et al. (2011), the intermediate watermasses below the thermocline of the study area can be only distinguished by their respective potential densities, in a mix between Subarctic Mode Waters (SAMW, $[\text{O}_2] \geq 210 \mu\text{mol kg}^{-1}$, Figure 1b) and the lower oxygenated Antarctic Intermediate Waters (AAIW, $[\text{O}_2] \geq 170 \mu\text{mol kg}^{-1}$, Figure 1b). Below 1000 m, the upper and lower parts of Circumpolar Deep Waters (UCDW and LCDW respectively) were deciphered ($\sigma_{\theta\text{UCDW}} = 27.59$, $\sigma_{\theta\text{LCDW}} = 27.79$; Peters et al., 2018) by the higher O_2 concentration ($145 - 160 \mu\text{mol kg}^{-1}$) and the lower salinity ($34.51 - 34.60$, Figure 1b) of the UCDW. Deeper a composite of the Pacific Deep Waters (PDW 40 – 60 %), mixed with UCDW and LCDW, was detected in agreement with the observations of Peters et al. (2018). The PDW composite was characterized by the lowest oxygen concentration values recorded ($\text{O}_2 \leq 135 \mu\text{mol kg}^{-1}$, Figure 1b). In the abyssal waters of station 7 and 8 (depth > 3500 m) a composite of LCDW and Antarctic Bottom Waters (AABW, ~20 – 40%) was observed (Figure 1b) in agreement with the hydrography of the area (Peters et al., 2018).

4. Results and discussion

4.1 Vertical and spatial distribution of iron-binding ligands of humic type (L_{FeHS}) during the TONGA expedition

Along the TONGA section, concentrations of L_{FeHS} ranged from 0.13 ± 0.04 to $2.36 \pm 0.03 \text{ nmol eqFe kg}^{-1}$ ($n = 182$; Figure 2). The lowest concentration was measured at station 6 at 920 meter depth in the Lau Basin and the highest concentration was detected at station 8 at 25 m the South Pacific Gyre. At each station the vertical distribution was similar (Figure 2) with high concentrations ($> 1 \text{ nmol eqFe kg}^{-1}$) in the upper 55 m (Figure 2) decreasing with depth in the mesopelagic waters to a relative minimum ($\text{L}_{\text{FeHS}} < 0.2 \text{ nmol eq-Fe L}^{-1}$) generally observed between 500 and 1500 m. In the abyssal waters L_{FeHS} re-increased, reaching concentrations $> 0.5 \text{ nM eq-Fe}$. The interval of concentration and the vertical distribution we report in this work are in good agreement with previous studies reporting humic type ligand concentrations, including those from the southwestern Pacific (Cabanès et al., 2020).

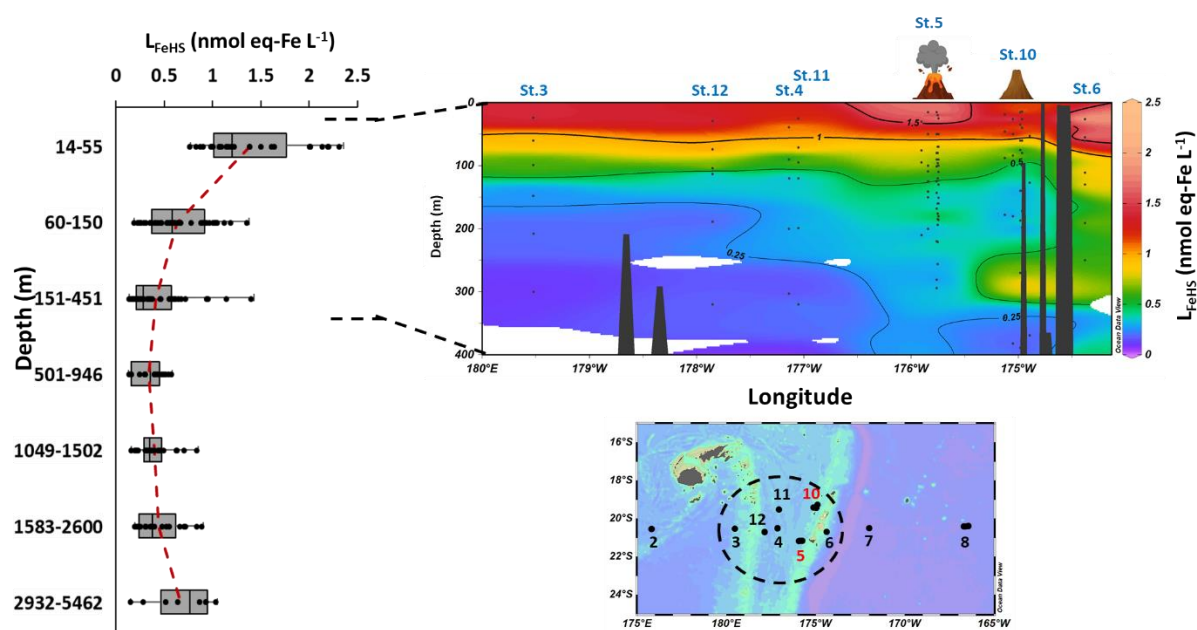


Figure 2: Box whisker plot of the humic type ligand (L_{FeHS} , $n = 182$) concentrations measured along the water column during the TONGA cruise. Red dashed line indicates the mean concentration for each interval of depth. The section represents the longitudinal spatial distribution of L_{FeHS} in the upper 400 meters over the Lau basin. L_{FeHS} are expressed in nanomolar equivalent of dissolved iron binding capacity (nmol eq-Fe L^{-1}). Colors indicate L_{FeHS} concentrations. Note the non linear color scale.

The high concentrations and surface maximum observed in this area not impacted by continental inputs, indicate a marine origin of L_{FeHS} in these subtropical waters. A production of L_{FeHS} by biologically mediated processes seems to be the main source of L_{FeHS} in this area. Direct excretion by phytoplankton is a possible source of L_{FeHS} , however Chlorophyll a (derived from fluorescence) and L_{FeHS} discrete maxima were not observed at the same depth and the absence of clear correlation between Chlorophyll a and L_{FeHS} suggest another dominant way of L_{FeHS} production. The release of DOM during the degradation of phytoplankton material (cell lysis, grazing) combined to its microbial and chemical (Obernosterer et al., 1999) processing are the most probable pathway of production for these ligands. This proposed production pathway is in agreement with laboratory-controlled experiments from Whitby et al. (2020b). These authors showed a release of humic type ligand during microbial respiration of particulate organic carbon originating from the oligotrophic Mediterranean waters. The high concentrations in surface point out the accumulation of L_{FeHS} in surface waters. Similarly to what was hypothesized for DOC, this accumulation probably results from a combination of several factors including among others a strong stratification (limiting vertical and lateral dispersion) and a low microbial degradation (induced by high solar incidence in these clear waters). High L_{FeHS} concentrations in these clear surface waters also provide informations on

the photosensitivity of this type of iron ligand. Photobleaching of humic substances is a well known process. In this area, this process induce a low humic type fluorescence in surface waters that increase with depth (Fourrier et al., 2022a). The vertical distribution of L_{FeHS} we report indicate that photobleaching process was not discernable in our shallowest samples (25 m depth). The apparent absence of effect of solar irradiation on L_{FeHS} concentrations contrasts with the results from Hassler et al., 2019. In a laboratory-controlled experiment, these authors showed a photodegradation of humic-type ligand after exposure to solar irradiation. Experimental conditions explain the difference of result between these previous laboratory controlled experiments and our observations. In this study, we collected samples at 15 or 25m depth thereby tens of water meters attenuated the solar irradiation. In the Hassler et al. (2019) experiment, only few centimeters of water received the solar exposure probably enhancing the photodegradation process. A sampling of the very first part of the mixed layer (0.1 to 1m depth) in our area would probably shown a depletion of L_{FeHS} .

The vertical decrease of L_{FeHS} in the mesopelagic zone (Figure 2) reveals the partial degradation of L_{FeHS} during microbial mineralization of DOM. Direct consumption of humics by heterotrophic bacteria reported in several studies (Coates et al., 2002; Cottrell & Kirchman, 2000; Rosenstock et al., 2005) support our observations. The persistence of L_{FeHS} in the deep waters indicate that part of L_{FeHS} , however, escapes to the microbial degradation and is refractory. In the study zone several watermasses were encountered (Figure 1), thereby depth is not an enough discriminant parameter to decipher the ageing of watermasses as well as the integrated microbial respiration. For this purpose we calculated the apparent oxygen utilization (AOU) based on oxygen measurement, S, T and using Benson and Krause, 1984 formula. AOU is often used to monitor the effect of microbial mineralization process on a parameter of interest. AOU is the integrated oxygen consumption by heterotrophic bacteria in the breakdown of organic matter. In the study area, mineralization of labile, semi-labile and semi-refractory dissolved organic matter can be tracked by the linear decrease ($R^2 > 0.53$; $pvalue < 0.05$) of DOC concentration (e.g. proxy of DOM) with increasing AOU down to $\sim 100\mu M$ (Figure 3a). At $AOU > 100\mu M$, DOC concentrations were relatively homogenous ($\sim 37\mu M$) indicating the occurrence of a DOC mostly refractory to microbial respiration.

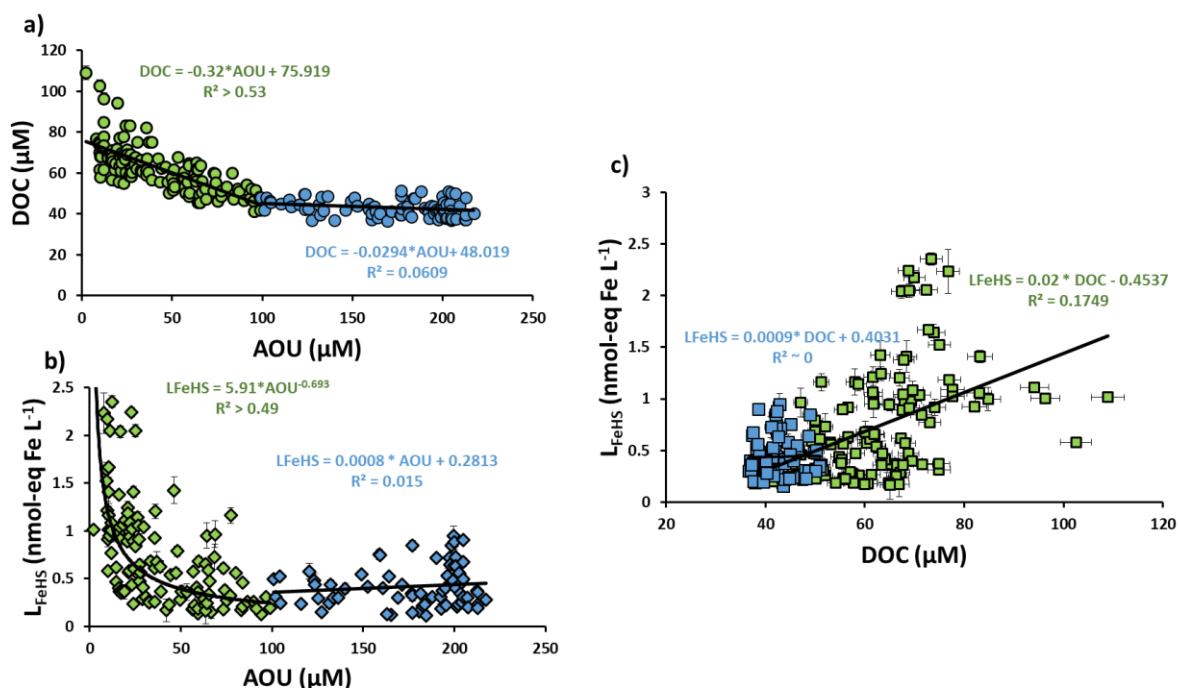


Figure 3: Scatter plot of (a) dissolved organic carbon (DOC) versus apparent oxygen utilization (AOU) ; (b) Humic type ligand (L_{FeHS}) versus AOU ; (c) L_{FeHS} versus DOC. The dataset was separated between low AOU (< 100 μM, Green symbols) and high AOU (> 100 μM, blue symbols) data points. Associated correlations are indicates. There is no significant correlation between L_{FeHS} and DOC.

A plot of L_{FeHS} against AOU also reveals a decrease of humic type ligand concentration during mineralization process (Figure 3b). Down to an AOU of 100 μM the decrease of L_{FeHS} seems driven by a power law ($R^2 > 0.49$; pvalue < 0.05) rather than by direct linear regression. At AOU > 100 μM, similarly to DOC, L_{FeHS} did not significantly vary with AOU (p value > 0.05). In our study area, there was no significant correlation between L_{FeHS} and DOC (Figure 2c) indicating that L_{FeHS} cannot be modeled through an empirical equation based on DOC. The difference of correlation between L_{FeHS} and DOC with AOU (power law versus linear) indicates that the moieties involved in the complexation of iron are affected more acutely by microbial respiration than carbon concentrations. Moieties that complex iron in humic substances are often modeled by phenolic, hydroquinone and carboxylate moieties (Blasevic et al., 2016). A preferential microbial mineralization of these moieties have no ecological sense but the stereochemistry of molecules plays an important role in the formation of organometallic complexes. For a discrete compound if microbial respiration induce the partial degradation of a moiety involved in iron complexation or in its stereochemistry (e.g. opening of phenolic cycle, removal of N- or P-moieties) the entire binding capacity for iron of this compounds would be affected. Because L_{FeHS} is representative of iron binding sites (structural property) and DOC is

representative of the total amount of organic carbon (elemental property) the decorrelation between these two parameters is not singular.

4.2 L_{FeHS} production in the Tonga arc hydrothermal systems

The impacts of the hydrothermal activity in the Tonga arc on L_{FeHS} concentrations and dFe associated with these ligands (dFe-HS) was further studied. For this purpose 4 to 5 specific casts were operated from tens of meters to tens of kilometers away from the three volcanoes encountered during the cruise. The distribution of L_{FeHS} clearly show enrichments (up to 0.98 ± 0.03 nmol eq Fe L⁻¹ at *Simone* site) in the vicinity of the three sites (Figure 4). At 185m depth for *Panamax*, 240m for *Simone* and between 1000 and 1500 meters depth for *Metis*. These enrichment were however restricted to the surrounding of the vent (few kilometers from the volcanoes) indicating that plume dispersion prevent a distal imprint of these hydrothermally produced L_{FeHS} in the water column. The dFe-HS concentrations was higher ($\sim$ up to $0.53 \pm$ nmol L⁻¹) than seawater background (~ 0.1 nmol L⁻¹) at *Panamax* site (Figure 4). At *Simone*, dFe-HS were slightly enriched (~ 0.25 nmol L⁻¹) and no significant enrichments was observed in the *Metis* plume (Figure 4). Unsaturation of L_{FeHS} measured at 40 m from *Panamax* site where high dFe concentration (> 10 nmol L⁻¹) indicate that dFe release by these hydrothermal systems was possibly under a chemical form non accesible for its complexation by L_{FeHS} (see sections below).

The apparent input of L_{FeHS} suggest a production of these ligand by hydrothermal systems. The production of humic substances in hydrothermal environments possibly result from abiotic processing of DOM into compounds with humic-like properties (Yang et al., 2019 ; Shao et al., 2022) or from their biotic production by the chemoautotrophic community living in these environments (Sarma et al., 2018 ; Yang et al., 2012). DOC concentrations at the three sites did not show additional input of organic matter (Figure 4) indicating that the volcanic system of the Tonga arc did not substantially release new organic compounds. Thermogenic modifications of the molecular properties of DOM was already evidenced in the deep sea samples (Dittmar & Koch, 2006; Dittmar & Paeng, 2009 ; Hawkes et al., 2016). Production of oxygen reactive species in hydrothermal systems, by Fe-catalyzed sulfide oxidation, can enhance the alteration of deep refractory DOM within hydrothermal plume (Shaw et al., 2021) and potentially increase DOM aromaticity (Rossel et al., 2017). Based on these previous works and on our results we suggest that the L_{FeHS} enrichments reported in this study are likely resulting from a chemical modification of DOM in hydrothermal conditions (increase of the moities involved in the complexation of iron) rather than to a local bio-production of these ligands.

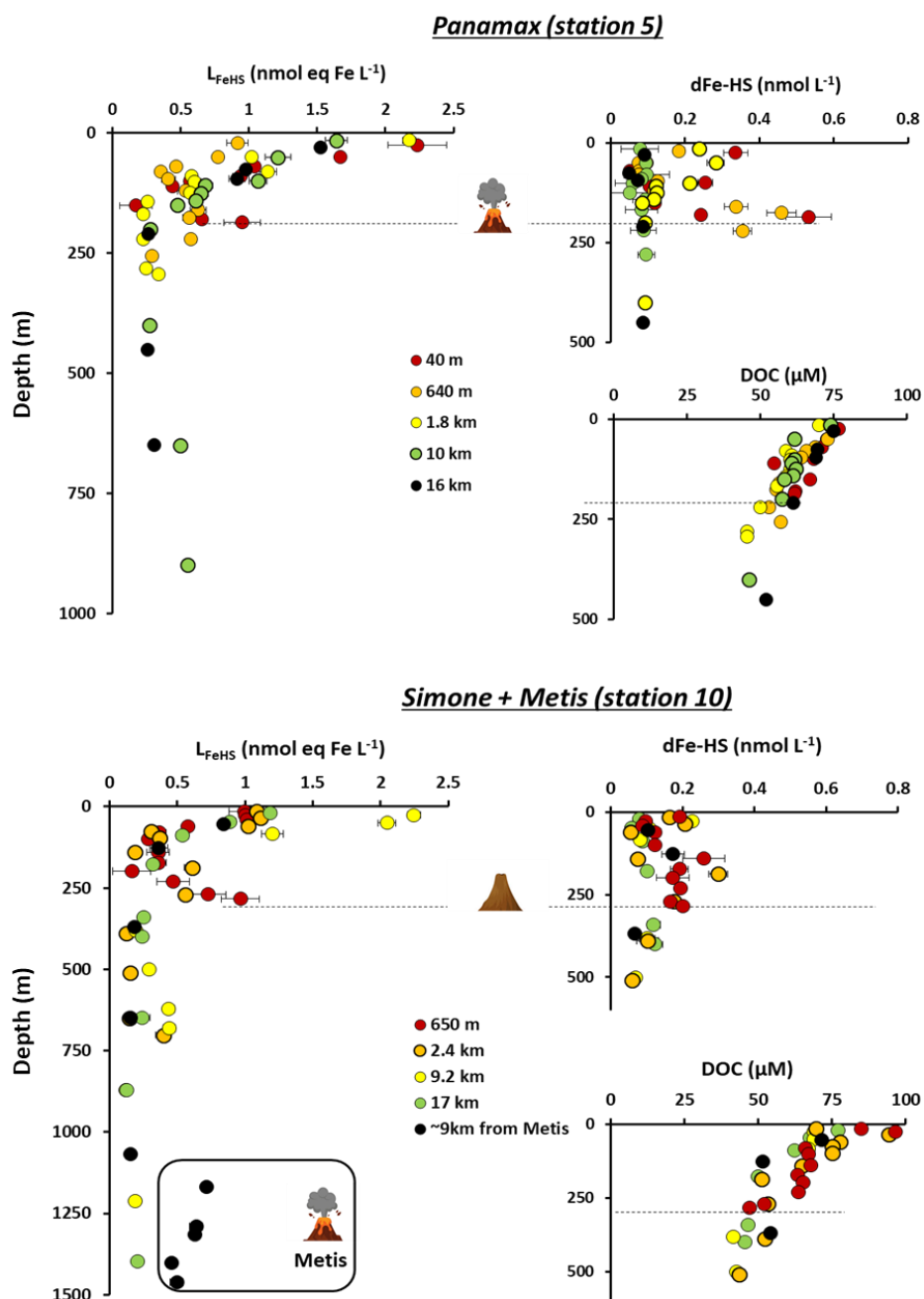


Figure 4 : Upper (< 1500 meters) vertical distribution of humic type ligands concentrations (L_{FeHS}) in the vicinity of Panamax (upper panels) and Simone (lower panels) volcanic sites. Dashed lines indicate the approximate depth of Panamax (~190m) and Simone (~280m). Associated concentrations of dissolved iron complexed by L_{FeHS} ($dFe-HS$) and of dissolved organic concentrations (DOC) are presented for the upper 500 meters. The impact of the Metis volcano on L_{FeHS} is seen in the 1200-100 meters layer (lower panel).

4.3 Classification of L_{FeHS} and iron speciation within L_{FeHS} in the western Pacific Ocean

The L_{FeHS} concentrations measured during this study were in the range of concentration of the total iron binding ligand (Lt) measured in the south West Pacific by cathodic stripping voltammetry with competing ligand. In this area of the Pacific Ocean neither Buck et al. (2018) nor Cabanes et al., (2020) detected strong ligands (refer to L1) in the upper 1000m and intermediate class ligand (L2) dominate the pool of Lt all along the water column (Buck et al., 2018). Cabanes et al. (2020) that measured humic-type ligands also show that the weakest ligand ($\log K_{LT} < 11$) they observed were associated with the lowest humic type ligand concentration. All these previous observations indicate that the L_{FeHS} we measured are ligands of intermediate strength (L2 type).

We conducted competitive ligand experiments for iron complexation between ambient natural L_{FeHS} and Gallic Acid (GA) to study the mobility of iron and its speciation within the iron-humic complex. According to the only available published data from Gonzalez et al. (2019), in seawater GA is a weak iron ligand ($\log K_{GA} = 9.1$) with a binding capacity of 2.75 nmol eq-Fe .nmol GA. We choose this ligand for two reasons. Firstly, GA is a polyphenolic compound with a carboxylate moiety. Phenolic and carboxylates are thought to be the moieties involved in the formation of the iron-humic complex (Garnier et al., 2004; Hassler et al., 2019). GA is a good candidate to compare the affinity of iron for humic substances with these moieties. Secondly, GA reduces iron (III) into iron (II) with time (Gonzalez et al., 2019). The affinity of marine humic type ligand for iron (II) can then be studied after i) the saturation of GA with iron, ii) equilibrium to permit the reduction of iron (III) into iron (II) by GA, and competition ligand experiment.

After 20h of ligand competition, results show that 1.86 nmol L^{-1} of dFe complexed by humic substances (that are still unsaturated) can not be dissociated by 2 nmol L^{-1} of GA ($Lt = 5.5$ nmol eq-Fe. L^{-1}) at a pH of 8.0 (Figure 5). This demonstrate that the affinity of marine humic substances for iron is higher than $10^{9.1}$ and that polyphenolic and carboxylate moieties of GA can not outcompete thoses involved in the complexation of iron in L_{FeHS} even at higher GA ligand concentration. This experiment confirms that Pacific L_{FeHS} are, at least, ligand of intermediate strength.

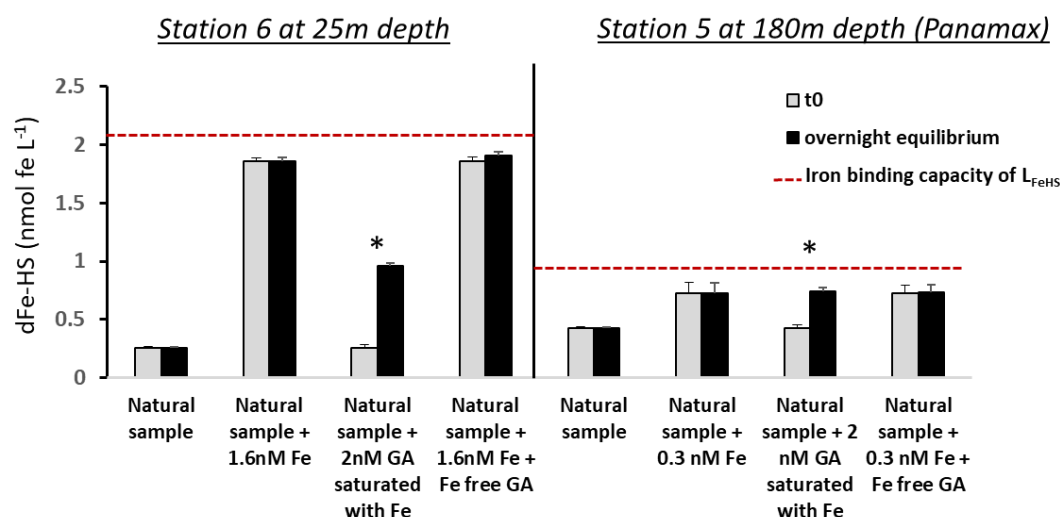


Figure 5 : Monitoring of dissolved iron complexed by humic type ligand concentration ($d\text{Fe-HS}$) before (grey bars) and after overnight of competition (dark bars) between natural ambient humic type ligands and Gallic Acid (GA) for two samples. Left panel are results for a surface sample with oligotrophic conditions ; right panel are results for a samples influenced by hydrothermal activity of Panamax site. Red dashed line indicate the iron binding capacity of the ambient natural humic type ligands. * indicates significant difference between initial and final $d\text{Fe-HS}$ concentrations. Absence of iron saturation of L_{FeHS} in experiments c and c' and no changes in $d\text{Fe-HS}$ in experiments d and d' indicate the non stability of Fe(II)-humic ligand complexes and that Fe(III)-humic complexes are of higher stability than Fe-GA complexes. See text for explanations

In a second experiment 2 nmol L^{-1} of GA saturated with iron were put in contact with unsaturated L_{FeHS} (Figure 5). After 20h of equilibrium, L_{FeHS} were able to dissociate iron from the Fe-GA complex but did not reached their saturation (Figure 5) even with an amount of Fe bound to GA higher than their iron binding capacity. Using equations (2) to (7), these unsaturations permit to calculate the apparent stability constant of L_{FeHS} in the condition of the experiment (20°C , $\text{pH} = 8$, 20h of competition). Calculations provide $\log K_{L_{\text{FeHS}}}$ of 8.2 ± 0.2 and 8.4 ± 0.2 for the surface and hydrothermally influenced samples respectively. Both calculated stability constants classify L_{FeHS} in the weak ligand class, which was unexpected considering the first experiment.

Combination of the two experiments lead to different interpretations: i) the second experiment was not at equilibrium and the reaction need to be longer than 20h. ii) The iron-humic complex is metastable and can not be dissociated even by a stronger ligand, iii) GA partially reduced iron (III) to iron (II). The latter has more affinity for GA than for L_{FeHS} , leaving only iron (III) available for complexation with L_{FeHS} . The two first point are unlikely since a 24h more of equilibrium did not changed the $\text{Fe-}L_{\text{FeHS}}$ concentration and previous experiments conducted by Laglera et al. 2019 demonstrated that deferoxamine B (strong ligand) and EDTA (weak

ligand) can both dissociate iron from a natural iron-humic complex when their concentrations are enough high.

The pH dependence of the Fe-humic reduction peak potential (increasing E_{peak} with decreasing pH) observed by Laglera et al., 2007 provide further perspectives. Their observations indicate that the stability of the Fe-humic complex decreases with pH. An increasing proportion iron (II) at lower pH can explain this shift of E_{peak} with pH, since Fe(II)-humic complexes have lower stabilities compared to Fe(III)-humic complexes (Rose and Waite 2003a). Based on our experiments and the studies mentioned above, we suggest that to be enough stable in seawater, an iron-humic complex must be composed of iron (III). It can be further hypothetize that to form an iron-GA complex stable in seawater, iron should be under iron (II) in the Fe-GA complex. These conclusions are in agreement with Blazevic et al., 2016 showing the low affinity of Fe(II) for humic type ligands and have broader implications in the fate of iron in environments with changing redox conditions such as low oxygenated margins and hydrothermal environments or where photoreduction is enhanced (clear subtropical waters).

4.4 Iron oxyhydroxides dissolution by humic-type ligand: from lability to refractability

Hydrothermal systems release large amount of FeOx in the ocean, thereby we studied the ability of L_{FeHS} to solubilize FeOx in seawater. For this purpose a dissolution experiment of FeOx in the presence of a model L_{FeHS} was carried out (Figure 6a). The experiment consisted to monitor the formation of the iron-humic complex as a function of time and with ageing of FeOx. Initial conditions were 10 nM of FeOx and 0.5 mg L⁻¹ of *Suwannee River Fulvic Acids*. Results show that immediatly after FeOx formation, amorphous iron (III) is accessible to L_{FeHS} generating a quantifiable signal. Whithin an hour, 40 % of initially formed FeOx were dissolved, demonstrating that L_{FeHS} can solubilize FeOx with a kinetic rate constant (k) of at least 1.2 $\mu\text{mol}^{-1} \text{L min}^{-1}$.

Age of FeOx was however a strong controlling parameter on the dissolution rate. A dramatic linear decrease of k with time ($k = 1.25 - 0.18 * t$, $R^2 = 0.99$, $n = 10$) was observed (Figure 6b). After 2 days only 2.5 nM of dFe can be dissolved by the humic-type ligand and after a week of ageing there was no quantifiable signal after 1 hour of experiment (Figure 6). Additional experiments were carried out two weeks after FeOx formation and no measurable signal was observed (data not shown). This kinetic monitoring demonstrate that the age of FeOx is a main factor controlling their dissolution rate by L_{FeHS} . With this experiment we show that

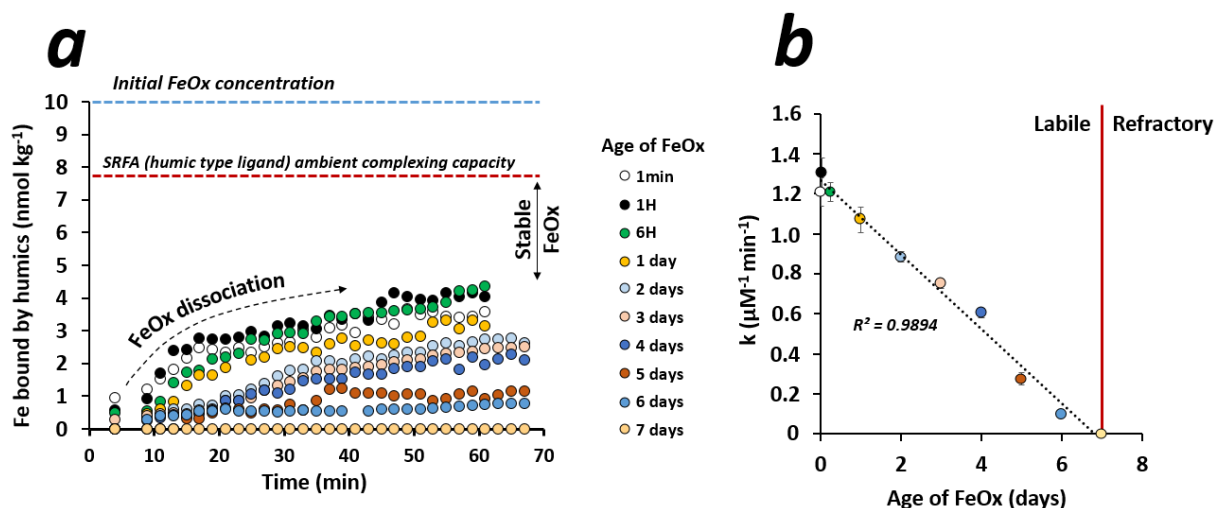


Figure 6. (a) [Fe] (nmol kg⁻¹) bound by a humic type ligand (SRFA 1S101F) as a function of time (min) and age of iron oxyhydroxide (FeOx) in artificial seawater. **(b)** Dissolution rate constant of FeOx (k in μM⁻¹ min⁻¹) as a function of FeOx ageing. See text for explanations.

recently formed FeOx are very labile but become gradually refractory to dissolution by L_{FeHS} with time and the studied model humic type ligand was not able to solubilize FeOx aged of one week. Similar effect of ageing on the solubilization of FeOx was observed for deferoxamine B (Rose and Waite, 2003b) with a nearly 50 times decrease of the dissolution rate constant after a week of maturation. Our results are also in line with those of Krachler et al. (2015) that observed a rapid dissolution of newly formed FeOx by a set of L_{FeHS} and by Tani et al. (2003) experiments that correlated the solubilization of newly formed FeOx with humic-like fluorescence in seawater. Kuma et al. (1996) did not see such strong effect of age on FeOx solubility but this apparent discrepancy hold in inherent difference of methodologies. Kuma et al. (1996) put in contact FeOx with natural seawater and follow their solubility over time which is equivalent to study the stability of organically complex dFe originating from the dissolution a newly formed FeOx.

In hydrothermal environments, dFe is released under soluble Fe(II). DFe that escapes from precipitation under sulfuric species (e.g. pyrite, chalcopyrite) is then gradually oxydized and form insoluble iron (III) oxyhydroxides species (FeOx) both under colloïdal and particulate form (Lough et al., 2019 ; Hoffman et al., 2020). Persistence of dFe plume at large distance from vents is often explain by its stabilization under an organic form nor by the dissolution of FeOx by soluble organic ligands (Hawkes et al., 2013 ; Lough et al., 2019). Our experiments show that dissolution of FeOx by humic type ligands is only possible during the first hours or

days after their formation. Ligand concentration is not the only factor controlling the solubility of FeOx as we show by lab experiments and by field observation (unsaturated L_{FeHS} in presence of high dFe concentration). Therefore the kinetic of the plume dispersion must be taken into account to study the organic complexation of hydrothermal iron. The persistence within the dFe fraction of FeOx nanoparticles observed in the widespread hydrothermal plume of the Pacific Equatorial Ridge (Fitzsimmons et al., 2017) is in agreement with our observations and support our conclusions. As far as Toner et al. (2009) pointed out the biogenic formation of FeOx close to hydrothermal vents, it should be noted that our experiment was operated in a pure chemical manner, neglecting some key parameters of the hydrothermal environment (pH, pressure, temperature, biological influence). The composition of the fluid, dissolved O_2 concentrations, pH and local currents driving plume dilution are parameters to be considered for iron oxidation and minerals formation (Field & Sherrell, 2000; Shaw et al., 2021). It would be wise in the future to conduct a similar experiment as proposed here, using natural L_{FeHS} and FeOx both originating from the hydrothermal system.

4.5 The impacts of L_{FeHS} on iron distribution and bioavailability

During the TONGA cruise, concentrations of dissolved iron complexed by L_{FeHS} (dFe-HS) ranged between 0.03 ± 0.01 and $0.58 \pm 0.03 \text{ nmol L}^{-1}$ with an average of $0.13 \pm 0.08 \text{ nmol L}^{-1}$ ($n = 150$). When compared to total dFe (FIA measurements) it represents between $1.5 \pm 1 \%$ and $105 \pm 8\%$ of dFe with an average of $28\% \pm 21$. The spatial distribution of the contribution of dFe-HS to dFe (%dFe-HS) allows to identify two clusters. On the one hand the stations located on the plateau had low %dFe-HS (21 ± 15 ; $n = 108$) and on the other hand those outside (2, 6, 7, 8) with high %Fe-HS (47 ± 23 , $n = 42$). Despite its proximity to the hydrothermal field station 6 was associated with subtropical stations cluster, the bathymetry probably prevent the westward advection of the hydrothermal plume. This spatial difference comes from both dFe and dFe-HS concentrations. Outside the Plateau, dFe-HS concentrations were higher than on it and hydrothermal dFe inputs from hydrothermal on the plateau induced higher dFe on the plateau than outside. Furthermore %Fe-HS were higher at depths $> 2000 \text{ m}$ than in the upper 1000 m and deep stations were located outside the Lau basin.

4.5.1 Subtropical Gyre

In the subtropical gyre (station 8), the distribution of dFe-HS was marked by an increase of concentration from the shallowest sample (25 m) down to the deep waters (Figure 7). Concentrations in the upper 400 meters were very low ($< 0.05 \text{ nmol L}^{-1}$) and accounted between 20 and 35% of the total dFe measured. Deeper, dFe-HS increased gradually to reach 0.35 nmol

L^{-1} in the PDW composite and dFe-HS accounted for almost 70% of the total dissolved iron in the abyssal waters (Figure 7b). Saturation of L_{FeHS} by iron were low in surface ($< 10\%$) resulting from both low dFe and high L_{FeHS} . The saturation ratio increased with depth and reached $\sim 40\%$ deeper than 1000m (Figure 7a). These result show for the first time that a significant part of dFe is complexed by humic type ligands all along the water column of the Oligotrophic Pacific Ocean and lead to new interpretations in the iron-humic interactions.

The very low concentrations of dFe-HS in surface indicate that iron is not accumulated together with the high L_{FeHS} . DFe is thus bioavailable for phytoplankton in the humic complex. However it is not clear from our data if dFe can be directly remove from the humic complex or if photo reduction of iron within the complex via ligand-to-metal charge transfer lead to the production of Fe(II) that have low affinity for L_{FeHS} (Figure 5 ; Barbeau 2006 ; Blasevic et al., 2016). Nevertheless the depletion of dFe-HS in the deep chlorophyl maximum over the Lau basin suggest a direct bioavailability of dFe-HS (Figure 8). In the mesopelagic and abyssal waters, the increasing of dFe-HS concentrations (Figure 7) indicates a stabilization of remineralized particulate iron (probably released from remineralization of sinking biomass) by L_{FeHS} in the dissolved phase. This reulting was unexpected since L_{FeHS} are themselves affected by microbial respiration (Figure 2, 3 & 7) but evidence that deep dFe-HS does not result from a vertical advection of surface preformed dFe-HS. From this observation it can be corroborate that iron binding sites of L_{FeHS} have enough affinity for dFe to outcompete surface reactions (e.g. scavenging). The deep (> 2000 meters) concentrations of dFe-HS being relatively constant ($0.2\text{--}0.35 \text{ nmol L}^{-1}$) it seems that dFe complexed by L_{FeHS} is stable and participate to increase dFe residence time in the deep ocean as it was previously suggested for L2 type ligand (Hunter and Boyd, 2007). The water-masses encountered at this depths (Figure 1) fill the entire Pacific Basin. It can be further hypothetize that this deep stable pool of dFe-HS can fertilized the euphotic layer in bioavailable dFe when it is upwelled to the surface by mesoscale structures in the equatorial area (Hawko et al., 2021) or by intense vertical mixing in high nutrient low chlorophyll zones.

The co-existence of unsaturated L_{FeHS} and of a dFe pool not complexed to these ligands (Figure 7) indicates that part of dFe escape to L_{FeHS} complexation. At least three hypotheses can be invoked : i) stronger ligand than L_{FeHS} exist (L1 type) ; ii) other metals fill the binding sites of humic-type ligands (e.g. copper) ; iii) iron is in a chemical form (speciation) non available for L_{FeHS} . As previously discussed (see section 4.3) CLE-CSV studies from Buck et al., 2018 and Cabanes et al., 2020 in the area did not detected L1 type in the WTSP thereby the presence of

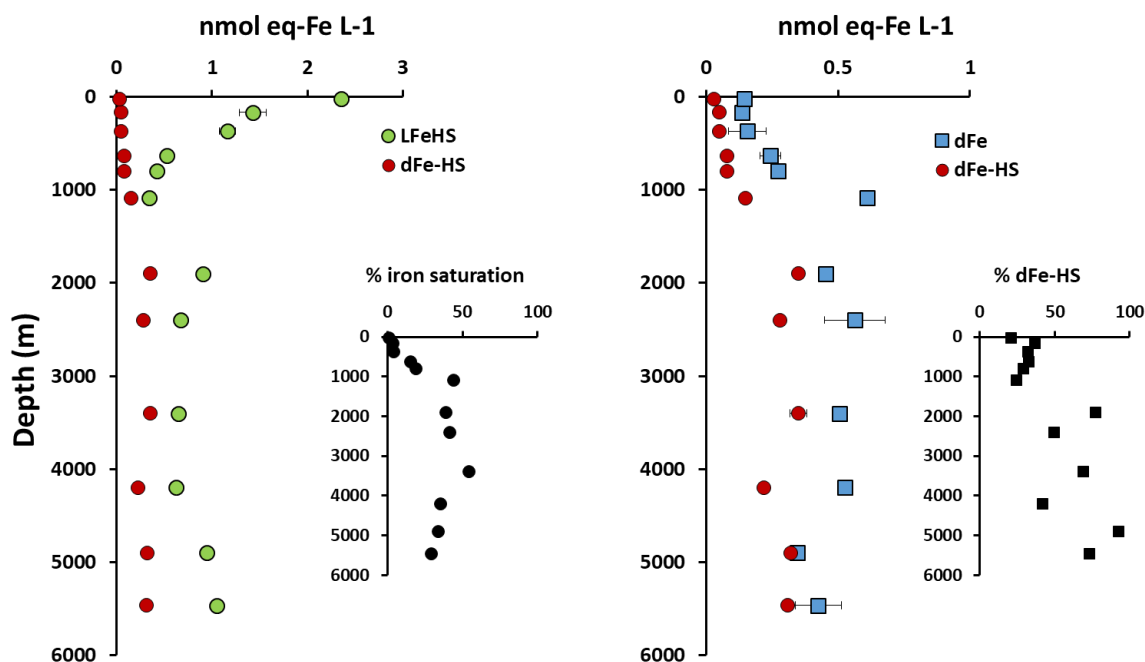


Figure 7 : Vertical distribution with depth of humic-type ligands (LFeHS, green dots, left panel), dissolved iron (dFe, blue squares, right panel) and dFe complexed by LFeHS (dFe-HS, red dots, both panel) in the subtropical gyre of the South West Pacific Ocean (station 8). Inserts indicate the percentage of LFeHS saturation by iron (dark dots, left panel) and of dFe under dFe-HS (dark squares, right panel).

high L1 concentrations outcompeting LFeHS for dFe complexation is unlikely. Nevertheless ligand titrations must be performed on samples to confirm the absence of L1-type ligand, notably in the deepest samples. Humic type ligands are the same for dFe and dissolved copper (dCu) and have similar binding strength for these two elements in seawater leading to a competition for humic complexation between these two elements (Abualhaija et al., 2015). Because dCu is accumulated in the deep Pacific Ocean (Ruacho et al., 2020) at higher concentrations than dFe (Buck et al., 2018) a competition can exist and promote the complexation of dCu over dFe by humic-type ligands in this basin. The speciation iron is another hypothesis. Several studies shown that a significant fraction (up to 50%) of oceanic dFe is under a high size colloidal form ($cFe > 0.02\mu m$; Boye et al., 2010; Nishioka et al., 2001; Wu et al., 2001). Existence of aged FeOx refractory to LFeHS complexation (Figure 6) might be invoked (von der Heyden et al., 2012). However the evidences of organic iron binding ligands exceeding cFe (Boye et al., 2010; Fitzsimmons et al., 2015) suggest that cFe is predominantly organic in the open oceanic waters. Size fractionation becomes a relevant question since marine humic type substances are of low molecular weight (< 10 kDa; Batchelli et al., 2010; Dulaquais et al., 2020; Fourier et al., 2022a) and can pass through the $0.02\mu m$ membrane usually used to operationally separate dFe into the soluble and the colloidal fractions. Because

marine soluble ligands have a similar or higher binding strength than colloidal ones (Boye et al., 2010 ; Fitzsimmons et al., 2015), the occurrence of unsaturated L_{FeHS} we observed can be interpreted as a physical limitation of this ligand type to access to cFe of high molecular weight (0.02-0.45 μm).

4.5.2 Lau Basin zone

Over the Lau Basin, dFe-HS were relatively high in the upper 50 meters layer as well as in the volcanic plume designing a clear depletion in the deep chlorophyll maximum (Figure 8). This distribution can be explain by a combination of several processes (Figure 9) that are described in the following section.

The depletion of dFe-HS in the deep Chlorophyll maximum we observed (Figure 8) clearly suggest that when complexed to L_{FeHS} , dFe is bioavailable for phytoplankton. However from our result it is not clear if phytoplankton cells can directly remove iron from the humic complex, if they produce specific ligands to outcompete L_{FeHS} (e.g. EPS, siderophores) or even if it is the release of iron from the humic-complex during mineralization of L_{FeHS} (Figure 9) that permits an uptake by the cell. Hassler et al. (2019) classify the model L_{FeHS} SRFA as a source of bioavailable iron for a set of phytoplankton species but lab culture experiment must be design to adress these remaining questions and decifer the real process of iron uptake from L_{FeHS} .

The high dFe-HS (0.53 nmol L^{-1}) concentrations in the volcanic plume suggest that L_{FeHS} produced in hydrothermal environment (Figure 4) can partly (~3%) stabilize dFe released by hydrothermal sources (Figure 7). However despite the high dFe concentrations measured at *Panamax* site (up to 48 nmol L^{-1}), L_{FeHS} were unsaturated indicating that iron was mostly under a form non available for its complexation by L_{FeHS} . Existence of stronger organic ligands outcompeting L_{FeHS} can be invoked but is unlikely. Previous ligand titration measurements in hydrothermal environment showed that iron binding ligands are of intermediate class ligands with similar strenght to L_{FeHS} in these environment (Hawkes et al., 2013). The most probable explanations of the co-existence of high dFe and unsaturated L_{FeHS} at the *Panamax* site are the existence of iron (II) species, inorganic strong ligands (HS-) nor FeOx. Several studies focused on the iron speciation within hydrothermal plume and showed that dFe is released from the vent to the ocean under soluble Fe(II) that is rapidly oxidized forming colloidal Fe(III)Ox. These inorganic cFe themselves gradully aggregate into particulate iron (Cotte et al., 2020 ; Fitzsimmons et al., 2017 ; Hawkes et al., 2013 ; Hoffman, 2020). All these studies as well as our experimental and field measurements (Figures 3 to 8) support the hypothesis that if

unsaturated L_{FeHS} coexist with iron excess it is because hydrothermal dFe mainly escape organic complexation due to its inorganic speciation.

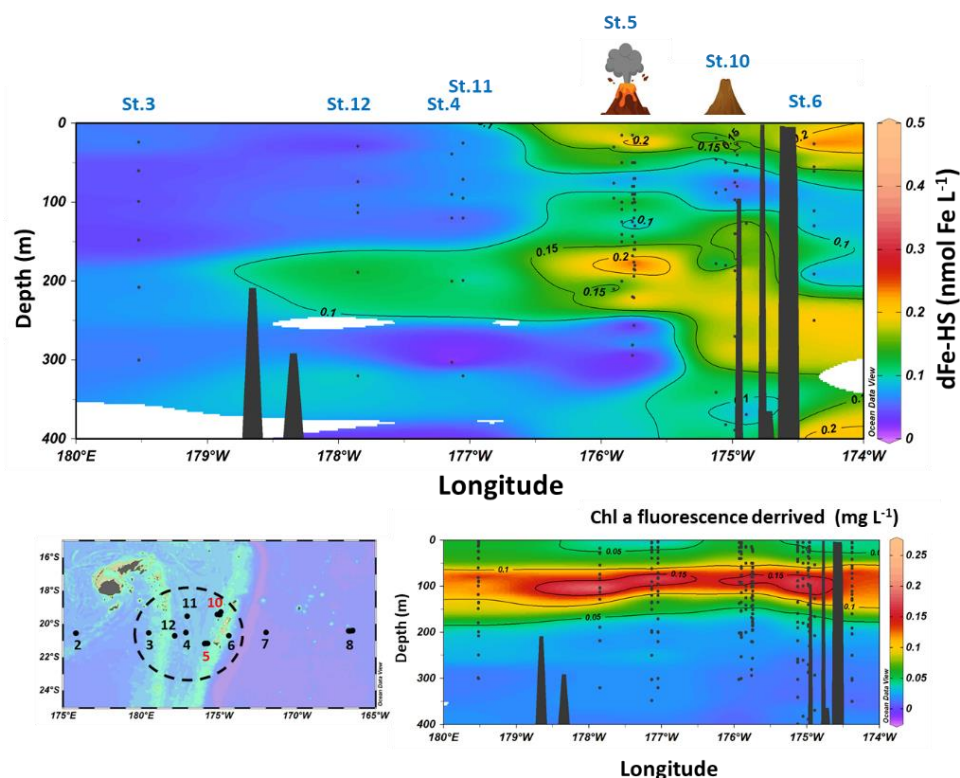


Figure 8 : Longitudinal distribution of dissolved iron complexed by humic type ligands (dFe-HS, upper panel) and of Chlorophyll a concentration (Chl a, derived from fluorescence, lower panel) in the upper 400 meters over the Lau basin. Location of Panamax and Simone are indicated by volcano pictograms. Colors indicate dFe-HS (expressed in nmol of iron L^{-1}) and Chl a concentrations (in $mg L^{-1}$). Note the non linear color scales

The surface dFe-HS enrichments in the vicinity of station 5 (*Panamax*) and 10 (*Simone*) were associated with high dFe concentrations ($> 0.8 \text{ nmol } L^{-1}$). In absence of external surface sources (dust or river), these high dFe concentrations can be related to the upwelling of the hydrothermal plume as previously reported in this area (Guieu et al., 2018). Upwelling of hydrothermal dFe should provide aged FeOx to the surface waters that can not be solubilized by L_{FeHS} according to our dissolution experiments (Figure 6). However the existence of high dFe-HS in these waters can result from a combination of abiotic processes including vertical advection, photoreduction, oxydation and organic complexation (Figure 9). The photoreduction of FeOx is a well known process and was observed during lab experiment and on field samples (Rijkenberg et al., 2005 ; 2006). During irradiance, colloidal FeOx are quickly reduced into Fe(II) but reprecipitated once irradiance stop (Rijkenberg et al., 2006). In the clear surface waters of the Lau basin a partial photoreduction of aged FeOx advected from the hydrothermal

field can lead to the formation of Fe(II) species during the day. Fe(II) would then reprecipitate into newly formed Fe(III)Ox during the night (Figure 9). These newly formed FeOx being prone to solubilization by L_{FeHS} (Figure 6) iron could then be complexed by these ligand inducing higher dFe-HS in the surface layer of the Lau basin than outside the Plateau (Figure 8 & 9).

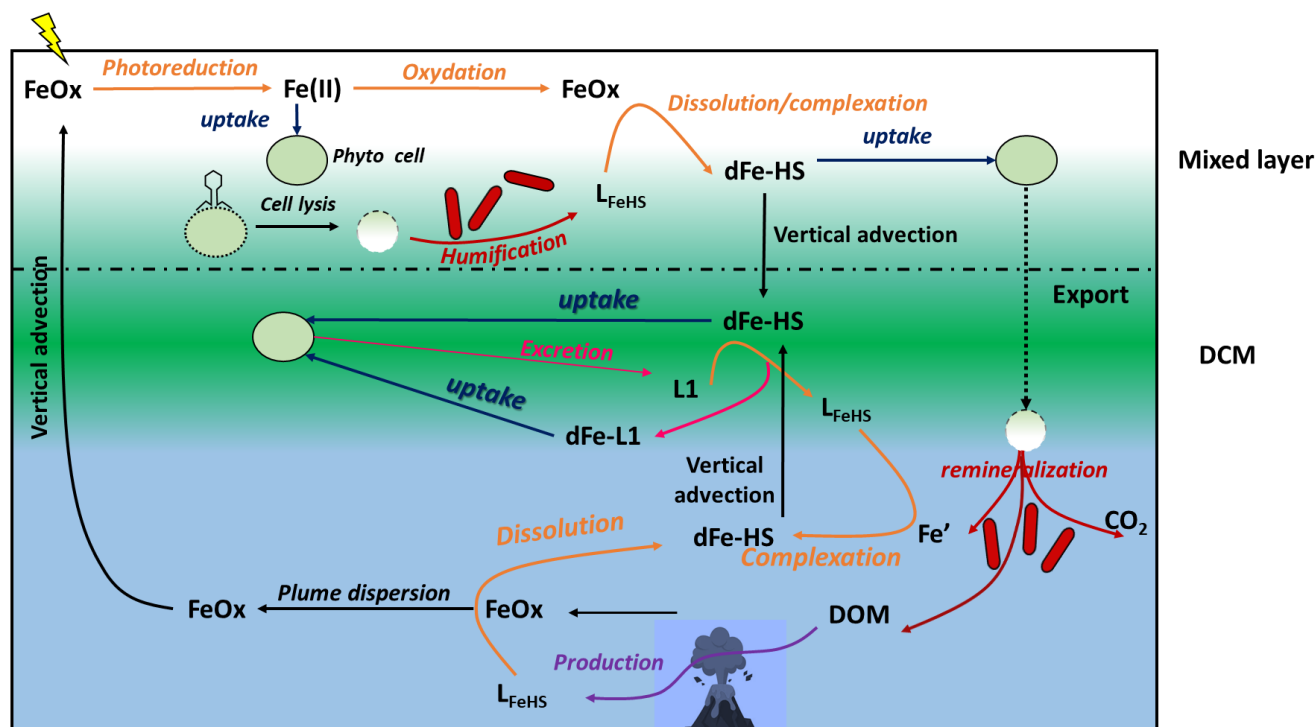


Figure 9 : Synoptic view of the different processes linking humic substances and iron over the Lau basin.

5. Conclusion and outlook

This study confirmed that L_{FeHS} are primarily produced in the euphotic layer and mineralized during watermasses ageing, encompassing partial recalcitrance throughout the water column. These characteristics lead to a complexation of ~28% of total dFe over the transect studied with a higher percentage of complexation in the deepest waters of the Pacific Ocean (~70%). Although bioavailable when complexed by L_{FeHS} , DFe was not fully accessible by the humic-type ligand studied. This probably results from the inability of L_{FeHS} , predominantly found in the soluble fraction, to access colloidal dFe either organic or inorganic. In the vicinity of the volcanic sites studied, the low stabilization yield and the presence of unsaturated L_{FeHS} concomitant with high dFe lead to the assumption of an inaccessibility of FeOx to L_{FeHS} . To support this hypothesis, dissolution experiments of FeOx in the presence of a HS standard was monitored with time. We conclude that only one week is necessary to make FeOx totally refractory to L_{FeHS} dissolution. Thereby kinetic of hydrothermal plume dispersion must be taken

into account in the next studies. Based on local enrichments observed close to volcanic sources a potential hydrothermal input of L_{FeHS} was also hypothesized. The origin of these L_{FeHS} need to be inspected in the future. Recent studies suggest hydrothermal vents as source of organic carbon with low $\delta^{13}\text{C}$ (Druffel et al., 2021). Isolation of the humic fraction on a XAD resin (Dulaquais et al., 2018b) followed by an additional extraction of on a SPE cartridge (Dittmar et al., 2008) and analyses by EA-IRMS (Cawley et al., 2012; Wagner et al. 2019) and FT-ICR-MS (Osterholtz et al., 2021) would shed light on an eventual purely hydrothermal origin, or an activation of the complexing property by contact with fluids. These methodological approaches would however need large volume of seawater.

References

- Abualhaija, M. M., Whitby, H., & van den Berg, C. M. (2015). Competition between copper and iron for humic ligands in estuarine waters. *Marine Chemistry*, 172, 46-56. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.03.010>
- Achterberg, E. P., Holland, T. W., Bowie, A. R., Mantoura, R. F. C., & Worsfold, P. J. (2001). Determination of iron in seawater. *Analytica Chimica Acta*, 442(1), 1-14. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01091-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01091-1)
- Barbeau, K. (2006). Photochemistry of organic iron (III) complexing ligands in oceanic systems. *Photochemistry and photobiology*, 82(6), 1505-1516. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2006.tb09806.x>
- Batchelli, S., Muller, F. L., Chang, K. C., & Lee, C. L. (2010). Evidence for strong but dynamic iron–humic colloidal associations in humic-rich coastal waters. *Environmental science & technology*, 44(22), 8485-8490. <https://doi.org/10.1021/es101081c>
- Benner, R. (2011). Loose ligands and available iron in the ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(3), 893-894. <https://doi.org/10.1073/pnas.1018163108>
- Blain, S., Bonnet, S., & Guieu, C. (2008). Dissolved iron distribution in the tropical and sub tropical South Eastern Pacific. *Biogeosciences*, 5(1), 269-280. <https://doi.org/10.5194/bg-5-269-2008>
- Blazevic, A., Orlowska, E., Kandioller, W., Jirsa, F., Keppler, B. K., Tafili-Kryeziu, M., ... & Rempel, A. (2016). Photoreduction of terrigenous Fe-humic substances leads to bioavailable iron in oceans. *Angewandte Chemie*, 128(22), 6527-6532. <https://doi.org/10.1002/ange.201600852>
- Boggs Jr, S., Livermore, D., & Seitz, M. G. (1985). Humic substances in natural waters and their complexation with trace metals and radionuclides: a review. <https://doi.org/10.2172/5569909>
- Boiteau, R. M., Mende, D. R., Hawco, N. J., McIlvin, M. R., Fitzsimmons, J. N., Saito, M. A., ... & Repeta, D. J. (2016). Siderophore-based microbial adaptations to iron scarcity across the eastern Pacific Ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(50), 14237-14242. <https://doi.org/10.1073/pnas.1608594113>
- Bonnet, S., Caffin, M., Berthelot, H., & Moutin, T. (2017). Hot spot of N_2 fixation in the western tropical South Pacific pleads for a spatial decoupling between N_2 fixation and denitrification. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(14), E2800-E2801. <https://doi.org/10.1073/pnas.1619514114>
- Boye, M., Nishioka, J., Croot, P., Laan, P., Timmermans, K. R., Strass, V. H., ... & de Baar, H. J. (2010). Significant portion of dissolved organic Fe complexes in fact is Fe colloids. *Marine Chemistry*, 122(1-4), 20-27. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2010.09.001>
- Bowen, H. J. M. (1979). *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press..

- Brinkmann, T., Sartorius, D., & Frimmel, F. H. (2003). Photobleaching of humic rich dissolved organic matter. *Aquatic Sciences*, 65(4), 415-424. <https://doi.org/10.1007/s00027-003-0670-9>
- Buck, K. N., Lohan, M. C., Berger, C. J., & Bruland, K. W. (2007). Dissolved iron speciation in two distinct river plumes and an estuary: Implications for riverine iron supply. *Limnology and Oceanography*, 52(2), 843-855. <https://doi.org/10.4319/lo.2007.52.2.0843>
- Buck, K. N., Sedwick, P. N., Sohst, B., & Carlson, C. A. (2018). Organic complexation of iron in the eastern tropical South Pacific: results from US GEOTRACES Eastern Pacific Zonal Transect (GEOTRACES cruise GP16). *Marine Chemistry*, 201, 229-241. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.11.007>
- Bundy, R. M., Abdulla, H. A., Hatcher, P. G., Biller, D. V., Buck, K. N., & Barbeau, K. A. (2015). Iron-binding ligands and humic substances in the San Francisco Bay estuary and estuarine-influenced shelf regions of coastal California. *Marine Chemistry*, 173, 183-194. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.11.005>
- Bundy, R. M., Biller, D. V., Buck, K. N., Bruland, K. W., & Barbeau, K. A. (2014). Distinct pools of dissolved iron-binding ligands in the surface and benthic boundary layer of the California Current. *Limnology and oceanography*, 59(3), 769-787. <https://doi.org/10.4319/lo.2014.59.3.0769>
- Bundy, R. M., Boiteau, R. M., McLean, C., Turk-Kubo, K. A., McIlvin, M. R., Saito, M. A., ... & Repeta, D. J. (2018). Distinct siderophores contribute to iron cycling in the mesopelagic at station ALOHA. *Frontiers in Marine Science*, 5, 61. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00061>
- Cabanes, D. J., Norman, L., Bowie, A. R., Strmečki, S., & Hassler, C. S. (2020). Electrochemical evaluation of iron-binding ligands along the Australian GEOTRACES southwestern Pacific section (GP13). *Marine Chemistry*, 219, 103736. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2019.103736>
- Cawley, K. M., Ding, Y., Fourqurean, J., & Jaffé, R. (2012). Characterising the sources and fate of dissolved organic matter in Shark Bay, Australia: a preliminary study using optical properties and stable carbon isotopes. *Marine and Freshwater Research*, 63(11), 1098-1107. <https://doi.org/10.1071/MF12028>
- Chen, R. F., & Bada, J. L. (1992). The fluorescence of dissolved organic matter in seawater. *Marine Chemistry*, 37(3-4), 191-221. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(92\)90078-O](https://doi.org/10.1016/0304-4203(92)90078-O)
- Chen, X., Seo, H., Han, H., Seo, J., Kim, T., & Kim, G. (2021). Conservative behavior of terrestrial trace elements associated with humic substances in the coastal ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.05.020>
- Coates, J. D., Cole, K. A., Chakraborty, R., O'Connor, S. M., & Achenbach, L. A. (2002). Diversity and ubiquity of bacteria capable of utilizing humic substances as electron donors for anaerobic respiration. *Applied and Environmental Microbiology*, 68(5), 2445-2452. <https://doi.org/10.1128/AEM.68.5.2445-2452.2002>
- Cotte, L., Chavagnac, V., Pelleter, E., Laës-Huon, A., Cathalot, C., Dulaquais, G., ... & Waeles, M. (2020). Metal partitioning after in situ filtration at deep-sea vents of the Lucky Strike hydrothermal field (EMSO-Azores, Mid-Atlantic Ridge, 37° N). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 157, 103204. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2019.103204>
- Cottrell, M. T., & Kirchman, D. L. (2000). Natural assemblages of marine proteobacteria and members of the Cytophaga-Flavobacter cluster consuming low-and high-molecular-weight dissolved organic matter. *Applied and environmental microbiology*, 66(4), 1692-1697. <https://doi.org/10.1128/AEM.66.4.1692-1697.2000>
- Croot, P. L., & Heller, M. I. (2012). The importance of kinetics and redox in the biogeochemical cycling of iron in the surface ocean. *Frontiers in microbiology*, 3, 219. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00219>
- Davies, G., & Ghabbour, E. (Eds.). (2003). *Humic substances: Nature's most versatile materials*. Taylor & Francis. <https://doi.org/10.4324/9780203487600>

- De Paolis, F., & Kukkonen, J. (1997). Binding of organic pollutants to humic and fulvic acids: influence of pH and the structure of humic material. *Chemosphere*, 34(8), 1693-1704. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00026-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00026-X)
- Dittmar, T., & Koch, B. P. (2006). Thermogenic organic matter dissolved in the abyssal ocean. *Marine Chemistry*, 102(3-4), 208-217. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2006.04.003>
- Dittmar, T., Koch, B., Hertkorn, N., & Kattner, G. (2008). A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater. *Limnology and Oceanography: Methods*, 6(6), 230-235. <https://doi.org/10.4319/lom.2008.6.230>
- Dittmar, T., & Paeng, J. (2009). A heat-induced molecular signature in marine dissolved organic matter. *Nature Geoscience*, 2(3), 175-179. <https://doi.org/10.1038/ngeo440>
- Druffel, E. R., Griffin, S., Lewis, C. B., Rudresh, M., Garcia, N. G., Key, R. M., ... & Walker, B. D. (2021). Dissolved organic radiocarbon in the Eastern Pacific and Southern Oceans. *Geophysical Research Letters*, 48(10), e2021GL092904. <https://doi.org/10.1029/2021GL092904>
- Dulaquais, G., Waeles, M., Gerringa, L. J., Middag, R., Rijkenberg, M. J., & Riso, R. (2018a). The biogeochemistry of electroactive humic substances and its connection to iron chemistry in the North East Atlantic and the Western Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123(8), 5481-5499. <https://doi.org/10.1029/2018JC014211>
- Dulaquais, G., Breitenstein, J., Waeles, M., Marsac, R., & Riso, R. (2018b). Measuring dissolved organic matter in estuarine and marine waters: size-exclusion chromatography with various detection methods. *Environmental Chemistry*, 15(7), 436-449. <https://doi.org/10.1071/EN18108>
- Dulaquais, G., Waeles, M., Breitenstein, J., Knoery, J., & Riso, R. (2020). Links between size fractionation, chemical speciation of dissolved copper and chemical speciation of dissolved organic matter in the Loire estuary. *Environmental Chemistry*, 17(5), 385-399. <https://doi.org/10.1071/EN19137>
- England, M. H. (1995). The age of water and ventilation timescales in a global ocean model. *Journal of Physical Oceanography*, 25(11), 2756-2777. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(1995\)025<2756:TAOWAV>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(1995)025<2756:TAOWAV>2.0.CO;2)
- 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. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00333-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00333-6)
- Fitzsimmons, J. N., John, S. G., Marsay, C. M., Hoffman, C. L., Nicholas, S. L., Toner, B. M., ... & Sherrell, R. M. (2017). Iron persistence in a distal hydrothermal plume supported by dissolved–particulate exchange. *Nature Geoscience*, 10(3), 195-201. <https://doi.org/10.1038/ngeo2900>
- Fourrier, P., Dulaquais, G., Guigue, C., Giamarchi, P., Sarthou, G., Whitby, H., & Riso, R. (2022a). Characterization of the vertical size distribution, composition and chemical properties of dissolved organic matter in the (ultra) oligotrophic Pacific Ocean through a multi-detection approach. *Marine Chemistry*, 240, 104068. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2021.104068>
- Fumenia, A., Moutin, T., Bonnet, S., Benavides, M., Petrenko, A., Helias Nunige, S., & Maes, C. (2018). Excess nitrogen as a marker of intense dinitrogen fixation in the Western Tropical South Pacific Ocean: impact on the thermocline waters of the South Pacific. *Biogeosciences Discussions*, 1-33. <https://doi.org/10.5194/bg-2017-557>
- Gasparin, F., Maes, C., Sudre, J., Garçon, V., & Ganachaud, A. (2014). Water mass analysis of the Coral Sea through an Optimum Multiparameter method. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 119(10), 7229-7244. <https://doi.org/10.1002/2014JC010246>
- Garel, E., Lagabriele, Y., & Pelletier, B. (2003). Abrupt axial variations along the slow to ultra-slow spreading centers of the northern North Fiji Basin (SW Pacific): Evidence for short wave heterogeneities in a back-arc mantle. *Marine Geophysical Researches*, 24(3-4), 245-263. <https://doi.org/10.1007/s11001-004-1060-y>

- German, C. R., Richards, K. J., Rudnicki, M. D., Lam, M. M., Charlou, J. L., & Party, F. S. (1998). Topographic control of a dispersing hydrothermal plume. *Earth and Planetary Science Letters*, 156(3-4), 267-273. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(98\)00020-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00020-X)
- Gledhill, M., & Buck, K. N. (2012). The organic complexation of iron in the marine environment: a review. *Frontiers in microbiology*, 3, 69. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00069>
- Gledhill, M., & van den Berg, C. M. (1994). Determination of complexation of iron (III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry. *Marine Chemistry*, 47(1), 41-54. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(94\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)90012-4)
- González, A. G., Cadena-Aizaga, M. I., Sarthou, G., González-Dávila, M., & Santana-Casiano, J. M. (2019). Iron complexation by phenolic ligands in seawater. *Chemical Geology*, 511, 380-388. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.10.017>
- Gourdeau, L., Kessler, W. S., Davis, R. E., Sherman, J., Maes, C., & Kestenare, E. (2008). Zonal jets entering the Coral Sea. *Journal of Physical Oceanography*, 38(3), 715-725. <https://doi.org/10.1175/2007JPO3780.1>
- Guieu, C., Bonnet, S., Petrenko, A., Menkes, C., Chavagnac, V., Desboeufs, K., ... & Moutin, T. (2018). Iron from a submarine source impacts the productive layer of the Western Tropical South Pacific (WTSP). *Scientific reports*, 8(1), 1-9. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27407-z>
- Guieu, C., Bonnet, S. (2019). TONGA Cruise Report. <https://doi.org/10.17600/18000884>
- 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. <https://doi.org/10.4319/lo.1995.40.8.1392>
- Hartin, C. A., Fine, R. A., Sloyan, B. M., Talley, L. D., Chereskin, T. K., & Happell, J. (2011). Formation rates of Subantarctic mode water and Antarctic intermediate water within the South Pacific. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 58(5), 524-534. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2011.02.010>
- Hassler, C. S., van den Berg, C. M., & Boyd, P. W. (2017). Toward a regional classification to provide a more inclusive examination of the ocean biogeochemistry of iron-binding ligands. *Frontiers in Marine Science*, 4, 19. <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00019>
- Hawco, N. J., Barone, B., Church, M. J., Babcock-Adams, L., Repeta, D. J., Wear, E. K., ... & John, S. G. (2021). Iron depletion in the deep chlorophyll maximum: mesoscale eddies as natural iron fertilization experiments. *Global Biogeochemical Cycles*, 35(12), e2021GB007112. <https://doi.org/10.1029/2021GB007112>
- Hawkes, J. A., Connelly, D. P., Gledhill, M., & Achterberg, E. P. (2013). The stabilisation and transportation of dissolved iron from high temperature hydrothermal vent systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 375, 280-290. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.05.047>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.11.025>
- Hedges, J. I., Hatcher, P. G., Ertel, J. R., & Meyers-Schulte, K. J. (1992). A comparison of dissolved humic substances from seawater with Amazon River counterparts by ¹³C-NMR spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(4), 1753-1757. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90241-A](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90241-A)
- Hertkorn, N., Benner, R., Frommberger, M., Schmitt-Kopplin, P., Witt, M., Kaiser, K., ... & Hedges, J. I. (2006). Characterization of a major refractory component of marine dissolved organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(12), 2990-3010. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.03.021>
- Hoffman, C. L., Schladweiler, C. S., Seaton, N. C., Nicholas, S. L., Fitzsimmons, J. N., Sherrell, R. M., ... & Toner, B. M. (2020). Diagnostic Morphology and Solid-State Chemical Speciation of Hydrothermally Derived Particulate Fe in a Long-Range Dispersing Plume. *ACS Earth and Space Chemistry*, 4(10), 1831-1842. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.0c00067>

- Homoky, W. B. (2017). Deep ocean iron balance. *Nature Geoscience*, 10(3), 162-163. <https://doi.org/10.1038/ngeo2908>
- Homoky, W. B., Conway, T. M., John, S. G., König, D., Deng, F., Tagliabue, A., & Mills, R. A. (2021). Iron colloids dominate sedimentary supply to the ocean interior. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118(13). <https://doi.org/10.1073/pnas.2016078118>
- Huber, S. A., Balz, A., Abert, M., & Pronk, W. (2011). Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography–organic carbon detection–organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water research*, 45(2), 879-885. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.023>
- Hunter, K. A., & Boyd, P. W. (2007). Iron-binding ligands and their role in the ocean biogeochemistry of iron. *Environmental Chemistry*, 4(4), 221-232. <https://doi.org/10.1071/EN07012>
- Johnson, K. S., Gordon, R. M., & Coale, K. H. (1997). What controls dissolved iron concentrations in the world ocean?. *Marine chemistry*, 57(3-4), 137-161. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(97\)00043-1](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00043-1)
- Kessler, W. S., & Cravatte, S. (2013). Mean circulation of the Coral Sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 118(12), 6385-6410. <https://doi.org/10.1002/2013JC009117>
- Krachler, R., Krachler, R. F., Wallner, G., Hann, S., Laux, M., Recalde, M. F. C., ... & Keppler, B. K. (2015). River-derived humic substances as iron chelators in seawater. *Marine Chemistry*, 174, 85-93. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.05.009>
- Kuma, K., Nishioka, J., & Matsunaga, K. (1996). Controls on iron (III) hydroxide solubility in seawater: the influence of pH and natural organic chelators. *Limnology and Oceanography*, 41(3), 396-407. <https://doi.org/10.4319/lo.1996.41.3.0396>
- Laglera, L. M., Battaglia, G., & van den Berg, C. M. (2007). Determination of humic substances in natural waters by cathodic stripping voltammetry of their complexes with iron. *Analytica chimica acta*, 599(1), 58-66. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.059>
- Laglera, L. M., Battaglia, G., & van den Berg, C. M. (2011). Effect of humic substances on the iron speciation in natural waters by CLE/CSV. *Marine Chemistry*, 127(1-4), 134-143. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.09.003>
- Laglera, L. M., Sukekava, C., Slagter, H. A., Downes, J., Aparicio-Gonzalez, A., & Gerringa, L. J. (2019). First quantification of the controlling role of humic substances in the transport of iron across the surface of the Arctic Ocean. *Environmental science & technology*, 53(22), 13136-13145. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04240>
- Laglera, L. M., & van den Berg, C. M. (2009). Evidence for geochemical control of iron by humic substances in seawater. *Limnology and Oceanography*, 54(2), 610-619. <https://doi.org/10.4319/lo.2009.54.2.0610>
- Lahajnar, N., Rixen, T., Gaye-Haake, B., Schäfer, P., & Ittekkot, V. (2005). Dissolved organic carbon (DOC) fluxes of deep-sea sediments from the Arabian Sea and NE Atlantic. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 52(14-15), 1947-1964. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2005.05.006>
- Liu, X., & Millero, F. J. (2002). The solubility of iron in seawater. *Marine Chemistry*, 77(1), 43-54. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(01\)00074-3](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(01)00074-3)
- Liu, S., Lim, M., Fabris, R., Chow, C. W., Drikas, M., Korshin, G., & Amal, R. (2010). Multi-wavelength spectroscopic and chromatography study on the photocatalytic oxidation of natural organic matter. *water research*, 44(8), 2525-2532. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.01.036>
- Lough, A. J. M., Homoky, W. B., Connelly, D. P., Comer-Warner, S. A., Nakamura, K., Abyaneh, M. K., ... & Mills, R. A. (2019). Soluble iron conservation and colloidal iron dynamics in a hydrothermal plume. *Chemical Geology*, 511, 225-237. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.01.001>

- MacCarthy, P., Peterson, M. J., Malcolm, R. L., & Thurman, E. M. (1979). Separation of humic substances by pH gradient desorption from a hydrophobic resin. *Analytical Chemistry*, 51(12), 2041-2043. <https://doi.org/10.1021/ac50048a036>
- Macrellis, H. M., Trick, C. G., Rue, E. L., Smith, G., & Bruland, K. W. (2001). Collection and detection of natural iron-binding ligands from seawater. *Marine Chemistry*, 76(3), 175-187. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(01\)00061-5](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(01)00061-5)
- Mahmood, A., Abualhaija, M. M., van den Berg, C. M., & Sander, S. G. (2015). Organic speciation of dissolved iron in estuarine and coastal waters at multiple analytical windows. *Marine Chemistry*, 177, 706-719. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.11.001>
- Maillard, L. C. (1912). Condensation des acides aminés sur les sucres; formation de melanoidines par voie méthodique. *CR Acad Sci Paris*, 154, 66-8.
- Martin, J. H., & Fitzwater, S. E. (1988). Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. *Nature*, 331(6154), 341-343. <https://doi.org/10.1038/331341a0>
- Martin, J. H., & Gordon, R. M. (1988). Northeast Pacific iron distributions in relation to phytoplankton productivity. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 35(2), 177-196. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(88\)90035-0](https://doi.org/10.1016/0198-0149(88)90035-0)
- Martin, J. H., Gordon, M., & Fitzwater, S. E. (1991). The case for iron. *Limnology and Oceanography*, 36(8), 1793-1802. <https://doi.org/10.4319/lo.1991.36.8.1793>
- Martin, J. H., Gordon, R. M., Fitzwater, S., & Broenkow, W. W. (1989). Vertex: phytoplankton/iron studies in the Gulf of Alaska. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 36(5), 649-680. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(89\)90144-1](https://doi.org/10.1016/0198-0149(89)90144-1)
- Mawji, E., Gledhill, M., Milton, J. A., Zubkov, M. V., Thompson, A., Wolff, G. A., & Achterberg, E. P. (2011). Production of siderophore type chelates in Atlantic Ocean waters enriched with different carbon and nitrogen sources. *Marine Chemistry*, 124(1-4), 90-99. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2010.12.005>
- McDermott, J. M., Seewald, J. S., German, C. R., & Sylva, S. P. (2015). Pathways for abiotic organic synthesis at submarine hydrothermal fields. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(25), 7668-7672. <https://doi.org/10.1073/pnas.1506295112>
- Misumi, K., Lindsay, K., Moore, J. K., Doney, S. C., Tsumune, D., & Yoshida, Y. (2013). Humic substances may control dissolved iron distributions in the global ocean: Implications from numerical simulations. *Global Biogeochemical Cycles*, 27(2), 450-462. <https://doi.org/10.1002/gbc.20039>
- Misumi, K., Tsumune, D., Yoshida, Y., Uchimoto, K., Nakamura, T., Nishioka, J., ... & Doney, S. C. (2011). Mechanisms controlling dissolved iron distribution in the North Pacific: A model study. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 116(G3). <https://doi.org/10.1029/2010JG001541>
- Mopper, K., Zhou, X., Kieber, R. J., Kieber, D. J., Sikorski, R. J., & Jones, R. D. (1991). Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle. *Nature*, 353(6339), 60-62. <https://doi.org/10.1038/353060a0>
- Nishioka, J., Takeda, S., Wong, C. S., & Johnson, W. K. (2001). Size-fractionated iron concentrations in the northeast Pacific Ocean: distribution of soluble and small colloidal iron. *Marine Chemistry*, 74(2-3), 157-179. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(01\)00013-5](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(01)00013-5)
- Obata, Hajime., Karatani, Hajime., & Nakayama, Eiichiro. (1993). Automated determination of iron in seawater by chelating resin concentration and chemiluminescence detection. *Analytical Chemistry*, 65(11), 1524-1528. <https://doi.org/10.1021/ac00059a007>

- Perdue, E. M., & Lytle, C. R. (1983). A distribution model for binding of protons and metal ions by humic substances. *Environmental science & technology*, 17(11), 654-660. <https://doi.org/10.1021/es00117a006>
- Peters, B. D., Jenkins, W. J., Swift, J. H., German, C. R., Moffett, J. W., Cutter, G. A., ... & Casciotti, K. L. (2018). Water mass analysis of the 2013 US GEOTRACES eastern Pacific zonal transect (GP16). *Marine Chemistry*, 201, 6-19. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.09.007>
- Plank, S., Marchese, F., Genzano, N., Nolde, M., & Martinis, S. (2020). The short life of the volcanic island New Late'iki (Tonga) analyzed by multi-sensor remote sensing data. *Scientific reports*, 10(1), 1-15. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-79261-7>
- 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. <https://doi.org/10.1038/nature14577>
- Rijkenberg, M. J. A., Fischer, A. C., Kroon, J. J., Gerringa, L. J. A., Timmermans, K. R., Wolterbeek, H. T., & De Baar, H. J. W. (2005). The influence of UV irradiation on the photoreduction of iron in the Southern Ocean. *Marine Chemistry*, 93(2-4), 119-129. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.03.021>
- Rijkenberg, M. J., Gerringa, L. J., Carolus, V. E., Velzeboer, I., & de Baar, H. J. (2006). Enhancement and inhibition of iron photoreduction by individual ligands in open ocean seawater. *Geochimica et cosmochimica acta*, 70(11), 2790-2805. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.03.004>
- Riso, R., Mastin, M., Aschehoug, A., Davy, R., Devesa, J., Laës-Huon, A., ... & Dulaquais, G. (2021). Distribution, speciation and composition of humic substances in a macro-tidal temperate estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 255, 107360. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2021.107360>
- Rose, A. L., & Waite, T. D. (2003a). Kinetics of iron complexation by dissolved natural organic matter in coastal waters. *Marine chemistry*, 84(1-2), 85-103. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(03\)00113-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00113-0)
- Rose, A. L., & Waite, T. D. (2003b). Kinetics of hydrolysis and precipitation of ferric iron in seawater. *Environmental science & technology*, 37(17), 3897-3903. <https://doi.org/10.1021/es034102b>
- Rosenstock, B., Zwisler, W., & Simon, M. (2005). Bacterial consumption of humic and non-humic low and high molecular weight DOM and the effect of solar irradiation on the turnover of labile DOM in the Southern Ocean. *Microbial ecology*, 50(1), 90-101. <https://doi.org/10.1007/s00248-004-0116-5>
- Rossel, P. E., Stubbins, A., Rebling, T., Koschinsky, A., Hawkes, J. A., & Dittmar, T. (2017). Thermally altered marine dissolved organic matter in hydrothermal fluids. *Organic Geochemistry*, 110, 73-86. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.05.003>
- Ruacho, A., Bundy, R. M., Till, C. P., Roshan, S., Wu, J., & Barbeau, K. A. (2020). Organic dissolved copper speciation across the US GEOTRACES equatorial Pacific zonal transect GP16. *Marine Chemistry*, 225, 103841. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2020.103841>
- Rue, E. L., & Bruland, K. W. (1995). Complexation of iron (III) by natural organic ligands in the Central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration/adsorptive cathodic stripping voltammetric method. *Marine chemistry*, 50(1-4), 117-138. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00031-L](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00031-L)
- Sarma, N. S., Kiran, R., Rama Reddy, M., Iyer, S. D., Peketi, A., Borole, D. V., & Krishna, M. S. (2018). Hydrothermal alteration promotes humic acid formation in sediments: a case study of the Central Indian Ocean Basin. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123(1), 110-130. <https://doi.org/10.1002/2017JC012940>
- Schlitzer, R., Anderson, R. F., Dodas, E. M., Lohan, M., Geibert, W., Tagliabue, A., ... & Lechtenfeld, O. J. (2018). The GEOTRACES intermediate data product 2017. *Chemical Geology*, 493, 210-223. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.05.040>
- Shaw, T. J., Luther III, G. W., Rosas, R., Oldham, V. E., Coffey, N. R., Dias D. M. C., Yücel M., & de Chanvalon, A. T. (2021). Fe-catalyzed sulfide oxidation in hydrothermal plumes is a source of reactive oxygen species to the ocean. *PNAS* October 5, 2021 118 (40). <https://doi.org/10.1073/pnas.2026654118>

- Slagter, H. A., Reader, H. E., Rijkenberg, M. J. A., Van Der Loeff, M. R., De Baar, H. J. W., & Gerringa, L. J. A. (2017). Organic Fe speciation in the Eurasian Basins of the Arctic Ocean and its relation to terrestrial DOM. *Marine Chemistry*, 197, 11-25. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.10.005>
- Shao, Y., Bao, M., Huo, W., Ye, R., Liu, Y., & Lu, W. (2022). Production of artificial humic acid from biomass residues by a non-catalytic hydrothermal process. *Journal of Cleaner Production*, 335, 130302. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.130302>
- Sokolov, S., & Rintoul, S. (2000). Circulation and water masses of the southwest Pacific: WOCE section P11, Papua New Guinea to Tasmania. *Journal of marine research*, 58(2), 223-268. <https://doi.org/10.1357/002224000321511151>
- Su, H., Yang, R., Li, Y., & Wang, X. (2018). Influence of humic substances on iron distribution in the East China Sea. *Chemosphere*, 204, 450-462. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.018>
- Sukekava, C., Downes, J., Slagter, H. A., Gerringa, L. J., & Laglera, L. M. (2018). Determination of the contribution of humic substances to iron complexation in seawater by catalytic cathodic stripping voltammetry. *Talanta*, 189, 359-364. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.07.021>
- Sung, W., & Morgan, J. J. (1980). Kinetics and product of ferrous iron oxygenation in aqueous systems. *Environmental Science & Technology*, 14(5), 561-568. <https://doi.org/10.1021/es60165a006>
- Tani, H., Nishioka, J., Kuma, K., Takata, H., Yamashita, Y., Tanoue, E., & Midorikawa, T. (2003). Iron (III) hydroxide solubility and humic-type fluorescent organic matter in the deep water column of the Okhotsk Sea and the northwestern North Pacific Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 50(9), 1063-1078. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(03\)00098-0](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(03)00098-0)
- Thurman, E. M., & Malcolm, R. L. (1981). Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 15(4), 463-466. <https://doi.org/10.1021/es00086a012>
- Tilliette, C., Taillandier, V., Bouruet-Aubertot, P., Grima, N., Maes, C., Montanes, M., ... & Guieu, C. (2022). DFe patterns impacted by shallow hydrothermal sources along a transect through the Tonga-Kermadec arc. *under consideration at Global Biogeochemical Cycles*. <https://doi.org/10.1029/2022GB007363>
- Toner, B. M., Santelli, C. M., Marcus, M. A., Wirth, R., Chan, C. S., McCollom, T., ... & Edwards, K. J. (2009). Biogenic iron oxyhydroxide formation at mid-ocean ridge hydrothermal vents: Juan de Fuca Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(2), 388-403. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.09.035>
- Tranvik, L. J. (1993). Microbial transformation of labile dissolved organic matter into humic-like matter in seawater. *FEMS Microbiology Ecology*, 12(3), 177-183. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.1993.tb00030.x>
- van den Berg, C. M. (1995). Evidence for organic complexation of iron in seawater. *Marine Chemistry*, 50(1-4), 139-157. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00032-M](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00032-M)
- Von der Heyden, B. P., Roychoudhury, A. N., Mtshali, T. N., Tyliczszak, T., & Myneni, S. C. B. (2012). Chemically and geographically distinct solid-phase iron pools in the Southern Ocean. *Science*, 338(6111), 1199-1201. <https://doi.org/10.1126/science.1227504>
- Velasquez, I., Nunn, B. L., Ibsanmi, E., Goodlett, D. R., Hunter, K. A., & Sander, S. G. (2011). Detection of hydroxamate siderophores in coastal and Sub-Antarctic waters off the South Eastern Coast of New Zealand. *Marine Chemistry*, 126(1-4), 97-107. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.04.003>
- Vraspir, J. M., & Butler, A. (2009). Chemistry of marine ligands and siderophores. *Annual review of marine science*, 1, 43-63. <https://doi.org/10.1146/annurev.marine.010908.163712>
- Wagner, S., Brandes, J., Spencer, R. G., Ma, K., Rosengard, S. Z., Moura, J. M. S., & Stubbins, A. (2019). Isotopic composition of oceanic dissolved black carbon reveals non-riverine source. *Nature communications*, 10(1), 1-8. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13111-7>

- Webb, D. J. (2000). Evidence for shallow zonal jets in the South Equatorial Current region of the southwest Pacific. *Journal of Physical Oceanography*, 30(4), 706-720. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(2000\)030<0706:EFSZJI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(2000)030<0706:EFSZJI>2.0.CO;2)
- Weiss, R. F. (1970). The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. In *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* (Vol. 17, No. 4, pp. 721-735). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(70\)90037-9](https://doi.org/10.1016/0011-7471(70)90037-9)
- Whitby, H., & van den Berg, C. M. (2015). Evidence for copper-binding humic substances in seawater. *Marine Chemistry*, 173, 282-290. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.09.011>
- Whitby, H., Bressac, M., Sarthou, G., Ellwood, M. J., Guieu, C., & Boyd, P. W. (2020a). Contribution of electroactive humic substances to the iron-binding ligands released during microbial remineralization of sinking particles. *Geophysical Research Letters*, 47(7). <https://doi.org/10.1029/2019GL086685>
- Whitby, H., Planquette, H., Cassar, N., Bucciarelli, E., Osburn, C. L., Janssen, D. J., ... & Sarthou, G. (2020b). A call for refining the role of humic-like substances in the oceanic iron cycle. *Scientific reports*, 10(1), 1-12. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62266-7>
- Whiteside, A., Dupouy, C., Singh, A., Frouin, R., Menkes, C., & Lefèvre, J. (2021). Automatic detection of optical signatures within and around floating Tonga-Fiji pumice rafts using MODIS, VIIRS, and OLCI Satellite Sensors. *Remote Sensing*, 13(3), 501. <https://doi.org/10.3390/rs13030501>
- Wu, J., Boyle, E., Sunda, W., & Wen, L. S. (2001). Soluble and colloidal iron in the oligotrophic North Atlantic and North Pacific. *Science*, 293(5531), 847-849. <https://doi.org/10.1126/science.1059251>
- Wu, J., & Luther III, G. W. (1995). Complexation of Fe (III) by natural organic ligands in the Northwest Atlantic Ocean by a competitive ligand equilibration method and a kinetic approach. *Marine Chemistry*, 50(1-4), 159-177. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00033-N](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00033-N)
- Wyrtki, K. (1962). The subsurface water masses in the western South Pacific Ocean. *Marine and Freshwater Research*, 13(1), 18-47. <https://doi.org/10.1071/MF9620018>
- Yamashita, Y., & Tanoue, E. (2008). Production of bio-refractory fluorescent dissolved organic matter in the ocean interior. *Nature Geoscience*, 1(9), 579-582. <https://doi.org/10.1038/ngeo279>
- Yang, L., Hong, H., Guo, W., Chen, C. T. A., Pan, P. I., & Feng, C. C. (2012). Absorption and fluorescence of dissolved organic matter in submarine hydrothermal vents off NE Taiwan. *Marine Chemistry*, 128, 64-71. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.10.003>
- Yang, R., Su, H., Qu, S., & Wang, X. (2017). Capacity of humic substances to complex with iron at different salinities in the Yangtze River estuary and East China Sea. *Scientific reports*, 7(1), 1-9. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01533-6>
- Zigah, P. K., McNichol, A. P., Xu, L., Johnson, C., Santinelli, C., Karl, D. M., & Repeta, D. J. (2017). Allochthonous sources and dynamic cycling of ocean dissolved organic carbon revealed by carbon isotopes. *Geophysical Research Letters*, 44(5), 2407-2415. <https://doi.org/10.1002/2016GL071348>

VI.2. Conclusions

L'étude proposée confirme que les L_{FeHS} sont principalement produits dans les eaux de surface de l'océan. La majorité d'entre-eux subit la minéralisation bactérienne avec le vieillissement des masses d'eaux cependant leur persistance ($\sim 0,5 \text{ nMeqFe L}^{-1}$) dans les eaux abyssales ($> 1000 \text{ m}$) indique une récalcitrance partielle de ces ligands. Notre travail montre qu'en moyenne, $\sim 28\%$ du dFe total était complexé aux L_{FeHS} dans le Pacifique Sud-Ouest Tropical. Environ 70% du dFe était complexé par ces ligands dans les plus anciennes eaux prélevées au cours de la campagne (composite de PDW). Une covariation inverse entre fer complexé aux L_{FeHS} et chl-a indique que lorsque le dFe est au sein d'un complexe fer-humique, celui-ci est biodisponible pour le phytoplancton. Ce travail démontre que les L_{FeHS} ont un rôle majeur dans la stabilisation et la biodisponibilité du dFe océanique.

Sur la base des enrichissements en L_{FeHS} observés dans les eaux les plus proches des sources hydrothermales, il est possible que des L_{FeHS} soient produits dans les environnements hydrothermaux. En effet, une création de nouveaux sites de complexation au sein des humiques déjà présents dans l'eau de mer au contact des fluides hydrothermaux peut être hypothétisée. Les techniques de mesures appliquées lors de cette étude ne permettent pas de discerner l'origine biotique ou abiotique de ces ligands organiques. Cette production reste mineure comparée à la production par voie biologique dans les eaux de surface.

Nos mesures aux environs des sources hydrothermales montrent que seuls 3% du dFe d'origine hydrothermal est stabilisé par les L_{FeHS} . Ces mesures montrent que des L_{FeHS} insaturés persistent en présence d'excès de dFe. Ce résultat majeur démontre qu'une partie du dFe d'origine hydrothermal est inaccessible à la complexation par les L_{FeHS} . Une des causes les plus probables semble être la réfractabilité des nanoparticules colloïdales de $FeOx$ à la solubilisation par les L_{FeHS} . En effet, nos expériences cinétiques ont démontré une perte rapide de labilité des $FeOx$ pour la complexation par les L_{FeHS} . Une semaine seulement est nécessaire pour la formation de $FeOx$ totalement réfractaire à une dissolution au contact des L_{FeHS} dans l'eau de mer.

Conclusions & Perspectives

Conclusions

Lors de ce travail, une approche analytique originale a été appliquée à l'étude de la spéciation et de la biogéochimie de la MOD dans l'Océan Pacifique. L'étude s'est basée sur une approche globale et semi-spécifique multiple de la MOD, comprenant différents outils :

- (1) La chromatographie d'exclusion stérique à multi-détection est une technique d'analyse globale et semi-spécifique pour la caractérisation de la MOD en plusieurs fractions de tailles et de nature différentes à partir de trois détecteurs (carbone, UV, azote). L'utilisation de la CES associée à un détecteur de carbone pour les mesures des concentrations en COD marines a été notamment validée par intercomparaison avec la méthode classique au TOC-V. L'application de la CES-mD permet l'accès à différentes propriétés chimiques des fractions de la MOD (contenu en azote, aromaticité) avec un recouvrement optimal.
- (2) La CES s'est révélée comme une alternative prometteuse à la méthode précédemment établie dans l'ensemble des études de quantification du COD en milieu marin. Cette technique pourra être mise en application à grande échelle, sans excéder les budgets d'eaux des campagnes océanographiques, et à haute résolution dans la colonne d'eau.
- (3) La Ad-CSV a été utilisée pour la détermination des humiques électroactives, connues par leur propriétés complexantes vis à vis de métaux traces bioessentiels. Nous avons montré que l'analyse des SHe globales par Ad-CSV par les méthodes par complexation au molybdène et au fer peuvent être utilisées de manière équivalente, ayant donné des résultats statistiquement similaires en milieu hauturier sur les mêmes échantillons. L'application de la méthode au fer donne en plus accès à la fraction de cet élément qui est complexée aux humiques dans l'échantillon. En complément, l'analyse des composés de type TA par Ad-CSV est utilisé en tant que descripteurs de composés soufrés de FPM.
- (4) En complément, la FEEM a permis d'identifier des composés utilisés comme traceurs des sources et de la qualité/transformation de la MOD en lien avec d'autres propriétés chimiques accessibles par CES (aromaticité du carbone).

Le couplage des différentes méthodes à la CES-mD nous a permis d'améliorer la résolution et l'identification de composés, ainsi que les propriétés propres à chacune des fractions de tailles décrites. Avant toute description à l'échelle de bassins océaniques à partir des techniques de mesures présentées, l'intérêt d'une approche multi-analytique de la MOD océanique a été décrite sur la colonne d'eau. En amont de cet exposé, les biais analytique

potentiels sur les mesures du COD dépendamment du choix du type de contenant et du conditionnement de l'eau de mer ont été étudiés.

À l'issue des tests menés pour différents modes de conservation (acidification, congélation) d'échantillons d'eau de mer côtier pour deux types de flacons (verre et HDPE), il est conseillé de congeler rapidement l'eau à -20°C dans des flacons en plastique HDPE. En effet, les concentrations en COD au sein des cinq fractions de tailles y sont statistiquement identiques à celles du jour de prélèvement au bout d'un an de conservation, contrairement aux autres traitements. Par ailleurs, il s'avère que jusqu'à environ trois mois après le prélèvement, il est possible de mener des analyses sur le COD dans un échantillon filtré non traité ayant été conservé dans un flacon HDPE. Il convient d'éviter l'emploi de flacons en verre pour le manque évident d'étanchéité des bouchons en bakélite munis de joints en Teflon. Concernant les tests menés sur les échantillons hauturiers, l'acidification (pH 2, HCl) peut être choisie en vue d'analyser la concentration en COD au même titre que la congélation (- 20°C) sans aucun risque de biais analytique à long terme. Néanmoins, chaque fraction de COD comportant ses propres propriétés chimiques, une acidification de l'eau de mer, hydrolysant le COD de HPM, est fortement déconseillée pour tout type d'échantillon (surface, fond). À long terme, la congélation est préférable pour une étude appliquée aux propriétés chimiques du COD. Aucune contamination n'a été observée au sein des échantillons contenus dans des flacons en plastique HDPE, ce qui en font un contenant de choix pour la préservation du COD. Les tests soutiennent également que les échantillons collectés en vue de l'analyse de métaux traces sont utilisables pour des mesures sur le COD sur le long terme.

Ces résultats attestent de l'absence de contamination et d'une dénaturation des échantillons employés pour les travaux de thèse. Chaque échantillon a été prélevé, conditionné et analysé dans le respect des recommandations des tests de conservation effectués (Fourrier et al., 2022b).

L'approche abordée montre des résultats analogues à (1) la caractérisation de la MOD à l'échelle moléculaire et (2) aux expériences de sa transformation par incubations en présence de bactéries. Les distributions et propriétés de la MOD peuvent donc être décrites au moyen d'une combinaison de différents outils semi-spécifiques parmi ceux appliqués ici. Ce travail présente la première description du spectre de taille de la MOD à grande échelle dans l'Océan Pacifique couplée à ses propriétés chimiques pour une étude de sa réactivité et de ses

transformations. Cette nouvelle approche constitue une alternative à la définition des mêmes paramètres uniquement par l'examen de concentrations en COD. Ce travail présente la première description du spectre de taille de la MOD à grande échelle dans l'Océan Pacifique couplée à ses propriétés chimiques pour une étude de sa réactivité et de ses transformations. Cette nouvelle approche constitue une alternative à la définition des mêmes paramètres uniquement par l'examen de concentrations en COD. Les mesures de concentrations en COD ont été validées par intercomparaison avec les données historiques, validant l'application de la CES pour l'étude de la MOD en milieu océanique. Une mise en relation de ces concentrations avec l'UAO a permis d'estimer le pourcentage de COD soutenant la respiration microbienne. Ainsi, **le COD soutient environ 29% de la reminéralisation microbienne dans l'Océan Pacifique.** La dégradation du COD avec le vieillissement des masses d'eau dans l'Océan Pacifique a été décrite par un modèle cinétique de premier ordre. **La production de COD réfractaire ou la contribution du COD à la pompe microbienne de carbone a ainsi été estimée à $0,12 \pm 0,03$ GtC an⁻¹.** Ce flux est du même ordre de grandeur que le flux d'enfouissement du COP global ($0,1$ GtC an⁻¹ ; Jiao et al., 2010).

Au regard de la distribution du spectre de taille du COD, il apparaît que deux grandes voies possibles de dégradation de la MOD produite en surface dans l'océan ouvert modifie son spectre de taille :

- a) **Une dégradation rapide/intense de particules dans les OMZ engendre la formation de composés de FPM préférentiellement aux humiques, fraction majoritaire du COD.**
- b) **L'humification de la MOD a lieu quant à elle dans les masses d'eaux profondes et intermédiaires où les concentrations en oxygène sont suffisamment élevées pour soutenir une lente dégradation.**
- c) L'approche du fractionnement du COD par domaines et masses d'eau soutient l'hypothèse du continuum taille-réactivité énoncé par Benner & Amon (2015), à grande échelle en milieu naturel. **Une matière organique de HPM biodisponible est reminéralisée plus rapidement que les fractions de FPM.** Une importante contribution de composés neutres de FPM au COD à l'équateur, en zone HNLC subarctique et dans les trois OMZ étudiées confirme cette hypothèse. Un nouveau traceur du fractionnement de la MOD océanique est incarné par le rapport molaire

BB:BP. Celui-ci peut être utilisé pour caractériser l'état de dégradation de la MOD le long de la colonne d'eau et en zone d'hydrothermalisme.

Les variations du rapport élémentaire C:N ou de l'aromaticité des fractions de la MOD de HPM sont observées alors que les concentrations en COD sont homogènes au-delà de la zone mésopélagique dans l'océan ouvert. **Ceci témoigne de l'intérêt d'une étude simultanée des propriétés chimiques de la MOD en plus de son contenu en carbone pour examiner sa labilité.**

Une minéralisation préférentielle de l'azote par rapport au carbone est observée dans tout les domaines biogéochimiques du Pacifique. Ceci suggère que le COD de HPM est un important réservoir d'azote pour les bactéries hétérotrophes, particulièrement à l'équateur.

Des SH non-réfractaires (C:N faibles) riches en azote sont présentes depuis les eaux de surface jusqu'aux eaux mésopélagiques. Des SH réfractaires (C:N élevés) sont identifiées en dessous de $\sim 120 \mu\text{M}$ d'UAO, plus particulièrement aux profondeurs des eaux des NPDW et CDW ainsi que dans les eaux peu profondes (SPCW) des bassins marginaux du Pacifique Sud-Ouest Tropical. Les SH non-réfractaires sont possiblement générées au cours de la dégradation du phytoplancton (riche en azote) et de la dégradation bactérienne de ces cellules (lyse, transformation microbienne). Les rapports non-redfieldiens indiquent également une reminéralisation préférentielle de l'azote par rapport au carbone humique. La MOD humique aromatique est produite en surface et est décondensée en SH semi-réfractaires en zone mésopélagique lors de la biodégradation par les bactéries hétérotrophes. L'état de dégradation des SH dans les eaux circumpolaires supérieures (UCDW) et les eaux profondes (NPDW) témoignerait de l'influence de la dégradation à long terme des noyaux aromatiques et des doubles liaisons conjuguées. Un contenu relativement plus important en humiques aromatiques ($> 0,5\%$) dans les eaux abyssales (LCDW & AABW) et à l'approche des sédiments pourrait attester d'un mélange de SH semi-réfractaire et réfractaires. Un vieillissement microbien de SH labiles produites en surface induirait leur décondensation le long de la colonne d'eau. Par ailleurs, il semble que les intervalles de C:N et de $\%C_{\text{arom}}$ des fractions de MOD extraites par différentes méthodes (ultrafiltration, résines SPE, XAD) ne sont pas basées sur suffisamment de mesures pour assigner les valeurs observées à l'ensemble de la colonne d'eau. Ceci témoigne des limites de représentativité des mesures à toutes les profondeurs à la suite d'extractions, pour dresser un comparatif réel aux propriétés chimiques de la MOD sans extractions préalables.

La part de SH détectable par méthode électrochimique (SH électroactives, SHe) est représentative de la capacité complexante de cette fraction. La création de nouveaux sites de complexations au sein des SH en profondeur dans l'Océan Pacifique suite à leur dégradation en zone mésopélagique a été suggérée. **En combinant ces résultats avec l'évolution de l'abondance de l'azote dans la matière humique, il semble que la reminéralisation préférentielle de l'azote entraîne une oxydation non-minéralisante des SH (pas de perte de carbone). Cette oxydation a pour effet d'augmenter le rapport oxygène:carbone (O:C) de la matière (Bercovici et al., 2018 ; Lechtenfeld et al., 2014) avec l'apparition de fonctions carboxyles, phénoliques et carbonyles (Blazevic et al., 2016), suspectées comme étant les principaux sites de complexation des métaux par les SH (Buck et al., 2018 ; Bundy et al., 2015 ; Fourrier et al., 2022a).**

Les mesures des composés de types TA tendent à confirmer l'hypothèse selon laquelle ceux-ci ont une origine phytoplanctonique autochtone. **La nouvelle méthode utilisée (combinaison CES/Ad-CSV) a permis l'obtention du premier jeu de données de la composante soufrée de la MOD par mesures réelles, c'est-à-dire sans extraction préalable (induisant une perte de matière) ou extrapolation de données. La présence de soufre semble détectable à la fois dans la MOD labile et réfractaire de FPM.** Les données présentées suggèrent une reminéralisation bactérienne préférentielle du soufre par rapport au carbone sur les ~50 premiers mètres du bassin du Pacifique, témoignant de la labilité de cet élément en surface. Cette reminéralisation a lieu au sein de la fraction hydrophile de FPM de la MOD. Comme pour le COD, la réfractabilité du SOD semble être maximale en profondeur avec le vieillissement des masses d'eaux (C:S maximal). **Les données présentées ne permettent pas de soutenir que la sulfurisation peut expliquer la réfractabilité de la MOD dans les eaux les plus anciennes de l'océan (NPDW).** Une accumulation de composés de FPM fortement oxydés dans l'océan profond, conformément à l'hypothèse de Benner & Amon (2015), plutôt que leur sulfurisation (Pohlabein et al., 2017) semble être envisageable pour expliquer la réfractabilité de la MOD océanique.

L'hydrothermalisme peut être à la fois une source de MOD par transformation de matériel inorganique et/ou peut directement agir dans la transformation MOD déjà produite dans le milieu, la rendant plutôt réfractaire. Les fluides de hautes températures sont considérés comme des sources de MOD de FPM après synthèse abiotique, qui est

thermodynamiquement favorable à hautes températures en présence de gaz réduits et de catalyseurs minéraux (Hawkes et al., 2015 ; McDermott et al., 2015).

Enfin, une étude plus détaillée des propriétés des ligands du fer de type humique au cours de la campagne TONGA GPpr14 a été menée pour améliorer la compréhension des interactions entre les ligands organiques et les métaux d'origine hydrothermale. L'étude proposée tend à confirmer que les L_{FeHS} sont principalement produits dans les eaux de surface de l'océan. La majorité d'entre-eux subit la minéralisation bactérienne avec le vieillissement des masses d'eaux. Une récalcitrance partielle de ces ligands est suggérée par leur persistance ($\sim 0,5 \text{ nMeqFe L}^{-1}$) en profondeur. En moyenne, $\sim 28\%$ du dFe total est complexé aux humiques dans le Pacifique Sud-Ouest Tropical. Le taux de complexation du fer par ces ligands atteint $\sim 70\%$ dans les eaux les plus anciennes de l'océan global.

Sur la base des enrichissement locaux observés dans les eaux environnantes des sources hydrothermales de la zone d'étude, il est possible que les L_{FeHS} aient une origine volcanique. En effet, une transformation du carbone inorganique en carbone organique ou une création de nouveaux sites de complexation au sein des humiques déjà présents dans l'eau de mer au contact des fluides hydrothermaux peut être hypothétisée. Néanmoins, les techniques de mesures appliquées lors de cette étude ne permettent pas de discerner l'origine biotique ou abiotique de ces ligands organiques. Bien que biodisponible lorsqu'il est complexé aux L_{FeHS} , le dFe n'est pas totalement accessible par les fonctions complexantes des ligands étudiés dans la colonne d'eau. Ceci peut être dû à la grande stabilité des FeOx piégeant le fer colloïdal organique et/ou inorganique au regard des expériences cinétiques menées. Les mêmes expériences ont montré une faible stabilisation du fer par les humiques des eaux environnantes des sites volcaniques sous-marins en fonction du temps. Ceci coïncide avec la présence de L_{FeHS} non-saturés en fer dans ces eaux. Une semaine seulement est nécessaire pour la formation de FeOx totalement réfractaire à la dissolution au contact des L_{FeHS} dans l'eau de mer.

Il est important de souligner que la grande majorité des résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus à partir d'échantillons dont seulement $\sim 10 \text{ ml}$ ont été employés pour l'ensemble des analyses. Aucun traitement préalable n'a été nécessaire en amont de ces analyses. Ceci atteste de l'attractivité de la méthode plurielle abordée pour la caractérisation de la MOD océanique.

Perspectives

À l'avenir, les données quantitatives des fractions la MOD, accessibles par CES, pourront être appariées avec d'autres de ses propriétés qualitatives. Parmi ces propriétés, le coefficient de pente spectrale d'absorption de la MODC dans la région spectrale 275-295 nm ($S_{275-295}$; nm^{-1}), domaine des UV-B, rayonnement solaire peu bloqué par l'atmosphère, peut être cité (Helms et al., 2008). Le $S_{275-295}$ est un indicateur de sources de MODC et des processus de dégradation. Cet indicateur diminue avec le poids moléculaire lors de la dégradation bactérienne de la MODC et augmente avec la photodégradation de celle-ci (Guéguen & Cuss, 2011 ; Helms et al., 2008 ; Tzortziou et al., 2011). À titre d'exemple, Pitta et al. (2019) suspectent que les transformations de la MOD sont traçables au vu de la corrélation négative entre $S_{275-295}$ et l'UAO, impactant l'intensité des composants de type humique dans les eaux marines. Ceux-ci suggèrent que la signature optique de la MOD est modifiée dans les eaux profondes malgré des concentrations constantes en COD. Par ailleurs, ce type d'études est systématiquement mené dans des environnements impactés par des apports terrigènes (mer de Marmara, Méditerranée ; Pitta et al., 2019 ; Mer du Nord ; Painter et al., 2018 ; Arctique ; Fichot et al., 2013) et peu en milieu hauturier (Fichot & Benner, 2012).

La Figure VII.1 présente un diagramme de dispersion de la concentration (μMC) en SH mesurées par CES pour des échantillons de la campagne TONGA en fonction du ($S_{275-295}$; nm^{-1}) (base de données de la campagne TONGA GPpr14. SEANOE <https://doi.org/10.17882/88169>). L'intervalle des valeurs de $S_{275-295}$ de la campagne TONGA ($0,0201 - 0,0504 \text{ nm}^{-1}$) est comparable avec celui de l'Atlantique Nord ($0,0140 - 0,0480 \text{ nm}^{-1}$; Fichot & Benner, 2012). La corrélation en Figure VII.1 ($R^2 > 0,75$; $r_s = 0,77$; $n = 27$) tend à soutenir qu'il s'agit bien de la fraction humique de la MOD opérationnellement définie par CES qui subit les processus de dégradation photochimiques et microbiens. Par ailleurs, une station peu profonde ($< 302 \text{ m}$) potentiellement impactée par hydrothermalisme est également recensée dans le jeu de données représenté (points oranges et rouges ; Figure VII.1). Les trois points rouges ont été isolés de la corrélation, car les anomalies de concentrations semblent témoigner d'une production de SH par fertilisation en nutriments d'origine hydrothermaux en surface ($40 - 60 \text{ m}$; $> 45 \mu\text{MC}$), ou d'une dégradation thermique des SH au plus près du panache (284 m ; $< 20 \mu\text{MC}$). Toutes les humiques de la station hydrothermale ne semblent pas avoir subi une transformation car la propagation des fluides n'était probablement pas uniforme (les échantillonnages ont été réalisés de manière verticales dans la colonne d'eau). D'après la

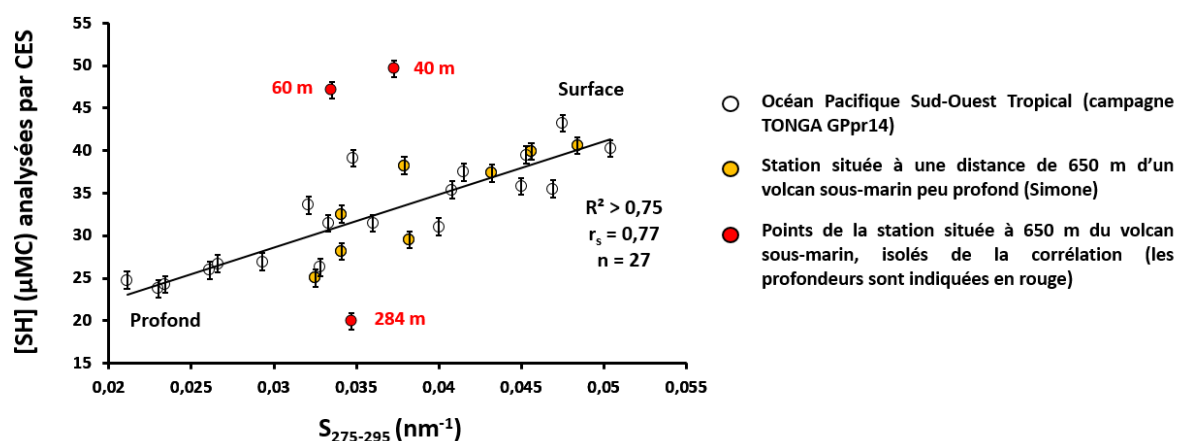


Figure VII.1. Diagramme de dispersion de la concentration (μMC) en substances humiques (SH) mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) couplée à un détecteur de carbone en fonction du coefficient de pente spectral de la matière organique dissoute chromophorique (MODC) ($S_{275-295}$; nm^{-1} ; base de données da la campagne TONGA GPpr14. SEANOE <https://doi.org/10.17882/88169>).

littérature, un $S_{275-295}$ élevé serait associé à une MODC de FPM photodégradé. Ce coefficient diminue avec l'augmentation de l'influence terrigène (Danhiez et al., 2017 ; Fichot & Benner, 2012 ; Painter et al., 2018). Les humiques marines de fond (Figure VII.1) ont la même signature spectrale que celle de la MODC terrigène ($< 0,03 \text{ nm}^{-1}$) conformément à la littérature (Fichot & Benner, 2012). Ceci suggère de considérer avec précautions les proxys qualitatifs optiques en fonction de l'environnement étudié. En milieu hauturier, le $S_{275-295}$ pourrait être un nouveau proxy du processus de transformation de la matière organique humique. Par ailleurs, les SH présentent des poids moléculaires relativement stables (572 – 596 Da) à la station impactée par hydrothermalisme. Ceci indiquerait un possible réarrangement moléculaire des SH (migration d'atomes, de radicaux au sein des humiques). Ces observations sont en accord avec l'hypothèse de la création de nouveaux sites de complexations des métaux au sein des humiques au contact de fluides hydrothermaux (chapitre VI). Une humification hydrothermale serait potentiellement discernable par le couplage de données optiques aux données chromatographiques. Un $S_{275-295}$ intermédiaire ($0,03 - 0,04 \text{ nm}^{-1}$) témoignerait d'une transformation thermique au contact direct du fluide ([SH] faible) ou dérivant de la fertilisation des eaux de surface ([SH] élevé). Davantage de mesures pour des stations influencées par activité hydrothermale devraient permettre de vérifier cette hypothèse. À l'avenir, une telle combinaison pourrait améliorer la compréhension des processus de transformation de la MOD marine. L'adjonction d'un fluorimètre au dispositif de CES à multi-détection a récemment fait l'objet d'une étude pour l'analyse d'échantillons d'eau douce (Zhang et al., 2022). La Figure VII.2 présente un chromatogramme obtenu par CES couplée à un détecteur de fluorescence (FLD) pour un système lacustre en plus des trois autres détecteurs utilisés au cours des travaux de thèses. La

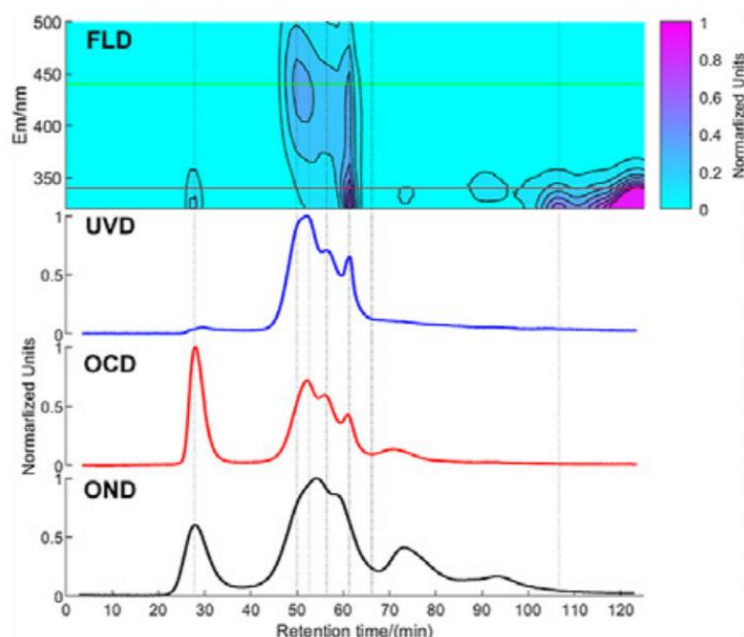


Figure VII.2. Chromatogrammes obtenus par CES associée à différents détecteurs (FLD = Fluorescence Detector, UVD = Ultraviolet Detector, OCD = Organic Carbon Detector, OND = Organic Nitrogen Detector) pour une eau de surface du lac Taihu (province de Suzhou, Chine). Figure issue du résumé schématique de Zhang et al. (2022).

mise en application de ce détecteur supplémentaire permettrait une identification directe des fractions fluorescentes de la MOD de manière inédite en milieu marin.

D'autres détecteurs pour l'analyse d'éléments moins étudiés et moins abondants par rapport au carbone ou à l'azote de la MOD pourraient également compléter le dispositif de CES à multi-détection. Parmi ces éléments, le phosphore organique dissous (POD) regroupe les composés intermédiaires de la dégradation de la MO (Dyhrman et al., 2006 ; Ji et al., 2017). Son analyse permettrait notamment de révéler la présence de phospholipides, suspectés comme étant des précurseurs de SH (Kowalenko & McKercher, 1971 ; Stott & Martin, 1990). D'autres composés structuraux de la MOD comme les acides nucléiques, les nucléotides ou les co-enzymes contiennent le POD. Leur présence permettrait de connaître la ou les fraction(s) de MOD où a lieu leur hydrolyse en présence de bactéries ou de phytoplancton (phosphatase alcaline) ou leur assimilation (Alongi et al., 1993 ; Paytan & McLaughlin, 2007). Le SOD pourrait faire l'objet du même type d'analyse dans les fractions de MOD identifiables par CES. La détection directe du SOD d'échantillons marins permettrait d'apporter de nouvelles précisions concernant des « sous-fractions » présentes au sein des molécules neutres de FPM (3 pics à des temps de rétentions de ~92 min, ~98 min et ~114 min) visibles sur les chromatogrammes du COD (Figure II.6, chapitre II). La détection des organosulfures de ces fractions, comportant dans l'hypothèse un ou deux atomes d'azote ne pouvant être discernés du

fait de l'interférence des nitrates, pourraient permettre (1) de différencier les types de thiols, (2) de quantifier directement ces espèces et (3) d'évaluer la sulfuration des échantillons marins.

Outre le développement du dispositif chromatographique, l'analyse des composés de type thiourée sont possibles par Ad-CSV (Pernet-Coudrier et al., 2013) car cette espèce a été détectée dans un grand nombre d'échantillons ayant fait l'objet de dosages de la TA. La Figure VII.3 présente les voltamogrammes d'une eau de mer de l'Océan Pacifique Est Central (campagne GEOTRACES US-GP15) pour l'analyse des composés de type TA par ajouts dosés par Ad-CSV. Les ajouts de TA dans la cellule ne provoquent pas de coalescence (superposition) des pics caractéristiques des deux thiols en présence à l'issue du dosage des composés de type TA. Ceci atteste de la possibilité de doser successivement les composés de type TA et de type thiourée à l'avenir lors de l'analyse d'un même échantillon. Il sera donc possible à l'avenir de mener une analyse triple pour doser successivement les deux types de thiols à 0 V puis les SHE à -0,45 V dans ~7 mL d'échantillon.

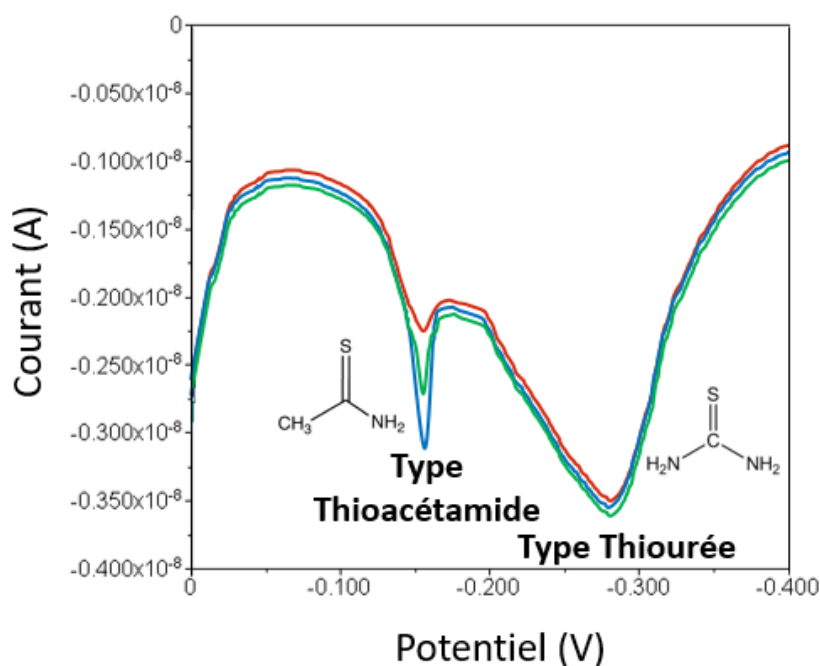


Figure VII.3. Voltamogrammes de 7,1 mL d'une eau de mer (profondeur 55,7 m) de l'Océan Pacifique Est Central (campagne GEOTRACES US-GP15) pour l'analyse des composés de type thioacétamide (TA) par ajouts dosés par Ad-CSV (temps dépôt 60 s) à pH 2 selon le protocole de Pernet-Coudrier et al. (2013). Les ajouts de TA commerciale ne provoquent pas de coalescence des pics caractéristiques des deux thiols en présence à l'issue du dosage des composés de type TA. Ceci atteste de la possibilité de doser successivement les composés de type TA et de type thiourée à l'avenir lors de l'analyse d'un même échantillon.

Références bibliographiques

- Abbt-Braun, G., & F. H. Frimmel. (2002). The relevance of reference materials isolation and general characterization, p. 1–38. In G. Abbt-Braun, K. G. Heumann, B. Hock, H.-D. Ludemann and M. Spieteller [eds.], *Refractory organic substances in the environment*. Wiley-VCH.
- Abdulla, H. A., Minor, E. C., Dias, R. F., & Hatcher, P. G. (2010a). Changes in the compound classes of dissolved organic matter along an estuarine transect: a study using FTIR and ^{13}C NMR. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(13), 3815-3838.
- Abdulla, H. A., Minor, E. C., & Hatcher, P. G. (2010b). Using two-dimensional correlations of ^{13}C NMR and FTIR to investigate changes in the chemical composition of dissolved organic matter along an estuarine transect. *Environmental science & technology*, 44(21), 8044-8049.
- Abdulla, H. A., Sleighter, R. L., & Hatcher, P. G. (2013). Two dimensional correlation analysis of Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectra of dissolved organic matter: A new graphical analysis of trends. *Analytical chemistry*, 85(8), 3895-3902.
- Abualhaija, M. M., Whitby, H., & van den Berg, C. M. (2015). Competition between copper and iron for humic ligands in estuarine waters. *Marine Chemistry*, 172, 46-56.
- Ahner, B. A., Wei, L., Oleson, J. R., & Ogura, N. (2002). Glutathione and other low molecular weight thiols in marine phytoplankton under metal stress. *Marine ecology progress series*, 232, 93-103.
- Ahunbay, M. G., Tantekin-Ersolmaz, S. B., & Krantz, W. B. (2018). Energy optimization of a multistage reverse osmosis process for seawater desalination. *Desalination*, 429, 1-11.
- Albéric, P. (2011). Liquid chromatography/mass spectrometry stable isotope analysis of dissolved organic carbon in stream and soil waters. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25(20), 3012-3018.
- Al-Farawati, R., & van den Berg, C. M. (1997). The determination of sulfide in seawater by flow-analysis with voltammetric detection. *Marine chemistry*, 57(3-4), 277-286.
- Al-Farawati, R., & van den Berg, C. M. (2001). Thiols in coastal waters of the western North Sea and English Channel. *Environmental science & technology*, 35(10), 1902-1911.
- Allredge, A. (1998). The carbon, nitrogen and mass content of marine snow as a function of aggregate size. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 45(4-5), 529-541.
- Allredge, A. L., & Gotschalk, C. C. (1990). The relative contribution of marine snow of different origins to biological processes in coastal waters. *Continental Shelf Research*, 10(1), 41-58.
- Allredge, A. L., & Silver, M. W. (1988). Characteristics, dynamics and significance of marine snow. *Progress in oceanography*, 20(1), 41-82.
- Alongi, D. M., Boto, K. G., & Robertson, A. I. (1993). Nitrogen and phosphorus cycles. Coastal and estuarine studies, 251-251.
- Aluwihare, L. I., Repeta, D. J., & Chen, R. F. (1997). A major biopolymeric component to dissolved organic carbon in surface sea water. *Nature*, 387(6629), 166-169.
- Aluwihare, L. I., Repeta, D. J., & Chen, R. F. (2002). Chemical composition and cycling of dissolved organic matter in the Mid-Atlantic Bight. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49(20), 4421-4437.
- Amon, R. M., & Benner, R. (1996). Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 41(1), 41-51.
- Amon, R. M., & Benner, R. (1994). Rapid cycling of high-molecular-weight dissolved organic matter in the ocean. *Nature*, 369(6481), 549.
- Amon, R. M., & Meon, B. (2004). The biogeochemistry of dissolved organic matter and nutrients in two large Arctic estuaries and potential implications for our understanding of the Arctic Ocean system. *Marine Chemistry*, 92(1-4), 311-330.

- Amy, G., & Her, N. (2004). Size exclusion chromatography (SEC) with multiple detectors: a powerful tool in treatment process selection and performance monitoring. *Water science and technology: Water supply*, 4(4), 19-24.
- Anderson, M. A., & Morel, F. M. (1982). The influence of aqueous iron chemistry on the uptake of iron by the coastal diatom *Thalassiosira weissflogii* 1. *Limnology and Oceanography*, 27(5), 789-813.
- Anderson, T. F., & Pratt, L. M. (1995). Isotopic evidence for the origin of organic sulfur and elemental sulfur in marine sediments.
- Anderson, T. R., & Williams, P. J. L. B. (1999). A one-dimensional model of dissolved organic carbon cycling in the water column incorporating combined biological-photochemical decomposition. *Global Biogeochemical Cycles*, 13(2), 337-349.
- Andrews, S. S., Caron, S., & Zafiriou, O. C. (2000). Photochemical oxygen consumption in marine waters: A major sink for colored dissolved organic matter? *Limnology and Oceanography*, 45(2), 267-277.
- Arimoto, R., B. J. Ray, R. A. duce, A. d. Hewitt, R. Boldi, and A. Hudson (1990), Concentrations, sources and fluxes of trace elements in the remote marine atmosphere of New Zealand, *J. Geophys. Res.*, 95, 22,389–22,405.
- Armstrong, F. A. J. (1963). Determination of Nitrate in Water Ultraviolet Spectrophotometry. *Analytical Chemistry*, 35(9), 1292-1294.
- Arnosti, C. (2011). Microbial extracellular enzymes and the marine carbon cycle. *Annual review of marine science*, 3, 401-425.
- Arnosti, C., Reintjes, G., & Amann, R. (2018). A mechanistic microbial underpinning for the size-reactivity continuum of dissolved organic carbon degradation. *Marine Chemistry*, 206, 93-99.
- Arnosti, C., Durkin, S., & Jeffrey, W. H. (2005a). Patterns of extracellular enzyme activities among pelagic marine microbial communities: implications for cycling of dissolved organic carbon. *Aquatic Microbial Ecology*, 38(2), 135-145.
- Arnosti, C., Finke, N., Larsen, O., & Ghobrial, S. (2005b). Anoxic carbon degradation in Arctic sediments: microbial transformations of complex substrates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(9), 2309-2320.
- Arrieta, J. M., Mayol, E., Hansman, R. L., Herndl, G. J., Dittmar, T., & Duarte, C. M. (2015). Dilution limits dissolved organic carbon utilization in the deep ocean. *Science*, 348(6232), 331-333.
- Aumont, O. (1998). Étude du cycle naturel du carbone dans un modèle 3D de l'océan mondial (Doctoral dissertation, Paris 6).
- Azam, F. (1998). Microbial control of oceanic carbon flux: the plot thickens. *Science*, 280(5364), 694-696.
- Azam, F., Malik, K. A., & Hussain, F. (1986). Microbial biomass and mineralization-immobilization of nitrogen in some agricultural soils. *Biology and Fertility of Soils*, 2(3), 157-163.
- Azam, F., & Long, R. A. (2001). Sea snow microcosms. *Nature*, 414(6863), 495.
- Azam, F., & Malfatti, F. (2007). Microbial structuring of marine ecosystems. *Nature Reviews Microbiology*, 5(10), 782.
- Baghoth, S. A., Maeng, S. K., Salinas Rodríguez, S. G., Ronteltap, M., Sharma, S., Kennedy, M., ... & Amy, G. L. (2012). Investigating the impact of water treatment on the fluorescence spectra of humic substances in surface and ground waters. Characterizing natural organic matter in drinking water treatment processes and trains, 113.
- Baghoth, S. A., Maeng, S. K., Rodriguez, S. S., Ronteltap, M., Sharma, S., Kennedy, M., & Amy, G. L. (2008). An urban water cycle perspective of natural organic matter (NOM): NOM in drinking water, wastewater effluent, storm water, and seawater. *Water Science and Technology: Water Supply*, 8(6), 701-707.
- Baghoth, S. A., Sharma, S. K., & Amy, G. L. (2011). Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation–emission matrices and PARAFAC. *Water research*, 45(2), 797-809.

- Baines, S. B., & Pace, M. L. (1991). The production of dissolved organic matter by phytoplankton and its importance to bacteria: patterns across marine and freshwater systems. *Limnology and Oceanography*, 36(6), 1078-1090.
- Baltar, F., Alvarez-Salgado, X. A., Arístegui, J., Benner, R., Hansell, D. A., Herndl, G. J., & Lønborg, C. (2021). What is refractory organic matter in the ocean?. *Frontiers in Marine Science*, 327.
- Barbeau, K., Rue, E. L., Trick, C. G., Bruland, K. W., & Butler, A. (2003). Photochemical reactivity of siderophores produced by marine heterotrophic bacteria and cyanobacteria based on characteristic Fe (III) binding groups. *Limnology and Oceanography*, 48(3), 1069-1078.
- Barber, R. T. (1968). Dissolved organic carbon from deep waters resists microbial oxidation. *Nature*, 220(5164), 274-275.
- Baskaran, M., (2011). *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Springer.
- Batchelli, S., Muller, F. L., Chang, K. C., & Lee, C. L. (2010). Evidence for strong but dynamic iron–humic colloidal associations in humic-rich coastal waters. *Environmental science & technology*, 44(22), 8485-8490.
- Bauer, J. E. (2002). Carbon isotopic composition of DOM. *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*, 405-453.
- Behrenfeld, M. J., & Falkowski, P. G. (1997). Photosynthetic rates derived from satellite-based chlorophyll concentration. *Limnology and oceanography*, 42(1), 1-20.
- Behrens, M. K., Pahnke, K., Schnetger, B., & Brumsack, H. J. (2018). Sources and processes affecting the distribution of dissolved Nd isotopes and concentrations in the West Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 222, 508-534.
- Bell, N. G., Michalchuk, A. A., Blackburn, J. W., Graham, M. C., & Uhrin, D. (2015). Isotope-Filtered 4D NMR Spectroscopy for Structure Determination of Humic Substances. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(29), 8382-8385.
- Belzile, C., Roesler, C. S., Christensen, J. P., Shakhova, N., & Semiletov, I. (2006). Fluorescence measured using the WETStar DOM fluorometer as a proxy for dissolved matter absorption. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 67(3), 441-449.
- Benner, R. (2002). Chemical composition and reactivity. *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*, 3, 56-90.
- Benner, R. (2011). Loose ligands and available iron in the ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(3), 893-894.
- Benner, R. (2003). Molecular indicators of the bioavailability of dissolved organic matter. In *Aquatic ecosystems* (pp. 121-137). Academic Press.
- Benner, R., & Amon, R. M. (2015). The size-reactivity continuum of major bioelements in the ocean. *Annual review of marine science*, 7, 185-205.
- Benner, R., & Biddanda, B. (1998). Photochemical transformations of surface and deep marine dissolved organic matter: Effects on bacterial growth. *Limnology and Oceanography*, 43(6), 1373-1378.
- Benner, R., B. Biddanda, B. Black and M. McCarthy (1997). Abundance, size distribution, and stable carbon and nitrogen isotopic compositions of marine organic matter isolated by tangential-flow ultrafiltration. *Mar. Chem.*, 57, 243–263.
- Benner, R., Louchouart, P., & Amon, R. M. (2005). Terrigenous dissolved organic matter in the Arctic Ocean and its transport to surface and deep waters of the North Atlantic. *Global Biogeochemical Cycles*, 19(2).
- Benner, R., Pakulski, J. D., McCarthy, M., Hedges, J. I., & Hatcher, P. G. (1992). Bulk chemical characteristics of dissolved organic matter in the ocean. *Science*, 255(5051), 1561-1564.

- Benson, B. B., & Krause Jr, D. (1984). The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere 1. *Limnology and oceanography*, 29(3), 620-632.
- Bercovici, S. K., & Hansell, D. A. (2016). Dissolved organic carbon in the deep Southern Ocean: Local versus distant controls. *Global Biogeochemical Cycles*, 30(2), 350-360.
- Bercovici, S. K., Koch, B. P., Lechtenfeld, O. J., McCallister, S. L., Schmitt-Kopplin, P., & Hansell, D. A. (2018). Aging and molecular changes of dissolved organic matter between two deep oceanic end-members. *Global Biogeochemical Cycles*, 32(10), 1449-1456.
- Berman-Frank, I., & Dubinsky, Z. (1999). Balanced growth in aquatic plants: Myth or reality? Phytoplankton use the imbalance between carbon assimilation and biomass production to their strategic advantage. *Bioscience*, 49(1), 29-37.
- Bhaskar, P. V., & Bhosle, N. B. (2005). Microbial extracellular polymeric substances in marine biogeochemical processes. *Current Science*, 45-53.
- Biller, D. V., Coale, T. H., Till, R. C., Smith, G. J., & Bruland, K. W. (2013). Coastal iron and nitrate distributions during the spring and summer upwelling season in the central California Current upwelling regime. *Continental Shelf Research*, 66, 58-72.
- Birdwell, J. E., & Valsaraj, K. T. (2010). Characterization of dissolved organic matter in fogwater by excitation–emission matrix fluorescence spectroscopy. *Atmospheric Environment*, 44(27), 3246-3253.
- Bitaw, T. N., Park, K., & Yang, D. R. (2016). Optimization on a new hybrid Forward osmosis-Electrodialysis-Reverse osmosis seawater desalination process. *Desalination*, 398, 265-281.
- Bjørnsen, P.K., 1986. Bacterioplankton growth yield in continuous seawater cultures. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 30, 191–196.
- Bjørnsen, P.K., 1988. Phytoplankton exudation of organic matter: why do healthy cells do it ? *Limnol. Oceanogr.* 33, 151–154.
- Blazevic, A., Orlowska, E., Kandioller, W., Jirsa, F., Keppler, B. K., Tafli-Kryeziu, M., ... & Rompel, A. (2016). Photoreduction of terrigenous Fe-humic substances leads to bioavailable iron in oceans. *Angewandte Chemie*, 128(22), 6527-6532.
- Boiteau, R. M., Mende, D. R., Hawco, N. J., McIlvin, M. R., Fitzsimmons, J. N., Saito, M. A., ... & Repeta, D. J. (2016). Siderophore-based microbial adaptations to iron scarcity across the eastern Pacific Ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(50), 14237-14242.
- Boiteau, R. M., Till, C. P., Coale, T. H., Fitzsimmons, J. N., Bruland, K. W., & Repeta, D. J. (2019). Patterns of iron and siderophore distributions across the California current system. *Limnology and Oceanography*, 64(1), 376-389.
- Boiteau, R. M., & Repeta, D. J. (2015). An extended siderophore suite from *Synechococcus* sp. PCC 7002 revealed by LC-ICPMS-ESIMS. *Metallomics*, 7(5), 877-884.
- Bonnet, S., Guieu, C., Bruyant, F., Prášil, O., Van Wambeke, F., Raimbault, P., ... & Claustre, H. (2008). Nutrient limitation of primary productivity in the Southeast Pacific (BIOSPE cruise). *Biogeosciences*, 5(1), 215-225.
- Bonnet, S., Caffin, M., Berthelot, H., & Moutin, T. (2017). Hot spot of N₂ fixation in the western tropical South Pacific pleads for a spatial decoupling between N₂ fixation and denitrification. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(14), E2800-E2801.
- Bostock, H. C., Opdyke, B. N., & Williams, M. J. (2010). Characterising the intermediate depth waters of the Pacific Ocean using $\delta^{13}\text{C}$ and other geochemical tracers. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 57(7), 847-859.
- Bostock, H. C., Sutton, P. J., Williams, M. J., & Opdyke, B. N. (2013). Reviewing the circulation and mixing of Antarctic Intermediate Water in the South Pacific using evidence from geochemical tracers and Argo float trajectories. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 73, 84-98.

- Boyd, P. W., & Ellwood, M. J. (2010). The biogeochemical cycle of iron in the ocean. *Nature Geoscience*, 3(10), 675-682.
- Boyd, P. W., Law, C. S., Wong, C. S., Nojiri, Y., Tsuda, A., Levasseur, M., ... & Yoshimura, T. (2004). The decline and fate of an iron-induced subarctic phytoplankton bloom. *Nature*, 428(6982), 549-553.
- Boye, M., Aldrich, A., van den Berg, C. M., de Jong, J. T., Nirmaier, H., Veldhuis, M., ... & De Baar, H. J. (2006). The chemical speciation of iron in the north-east Atlantic Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 53(4), 667-683.
- Boyle, E. (1997). What controls dissolved iron concentrations in the world ocean?—A comment. *Marine chemistry*, 57(3-4), 163-167.
- Boyle, E. S., Guerriero, N., Thiallet, A., Vecchio, R. D., & Blough, N. V. (2009). Optical properties of humic substances and CDOM: relation to structure. *Environmental science & technology*, 43(7), 2262-2268.
- Breitenstein, J. (2019). Application de la chromatographie d'exclusion stérique multi-détection à l'étude de la spéciation de la matière organique dissoute en milieu estuarien et côtier. Thèse de doctorat en chimie marine, Université de Bretagne Occidentale, Brest.
- Broecker, W. S., & Peng, T. H. (1982). *Tracers in the Sea* (Vol. 690). Palisades, New York: Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University.
- Broek, T. A., Walker, B. D., Guilderson, T. P., Vaughn, J. S., Mason, H. E., & McCarthy, M. D. (2020). Low molecular weight dissolved organic carbon: Aging, compositional changes, and selective utilization during global ocean circulation. *Global Biogeochemical Cycles*, 34(6), e2020GB006547.
- Broek, T. A., Walker, B. D., Guilderson, T. P., & McCarthy, M. D. (2017). Coupled ultrafiltration and solid phase extraction approach for the targeted study of semi-labile high molecular weight and refractory low molecular weight dissolved organic matter. *Marine Chemistry*, 194, 146-157.
- Bruchet, A., Cognet, L., & Mallevalle, J. (1984). Techniques D'échantillonnage pour l'analyse des traces organiques. In *Analysis of Organic Micropollutants in Water* (pp. 27-35). Springer, Dordrecht.
- Buck, K. N., & Bruland, K. W. (2007). The physicochemical speciation of dissolved iron in the Bering Sea, Alaska. *Limnology and Oceanography*, 52(5), 1800-1808.
- Buck, C. S., Landing, W. M., & Resing, J. A. (2010). Particle size and aerosol iron solubility: A high-resolution analysis of Atlantic aerosols. *Marine Chemistry*, 120(1-4), 14-24.
- Buck, K. N., Lohan, M. C., Berger, C. J., & Bruland, K. W. (2007). Dissolved iron speciation in two distinct river plumes and an estuary: Implications for riverine iron supply. *Limnology and Oceanography*, 52(2), 843-855.
- Buck, K. N., Sedwick, P. N., Sohst, B., & Carlson, C. A. (2018). Organic complexation of iron in the eastern tropical South Pacific: results from US GEOTRACES Eastern Pacific Zonal Transect (GEOTRACES cruise GP16). *Marine Chemistry*, 201, 229-241.
- Buck, K. N., Sohst, B., & Sedwick, P. N. (2015). The organic complexation of dissolved iron along the US GEOTRACES (GA03) North Atlantic Section. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 116, 152-165.
- Buesseler, K. O., Boyd, P. W., Black, E. E., & Siegel, D. A. (2020). Metrics that matter for assessing the ocean biological carbon pump. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(18), 9679-9687.
- Bundy, R. M., Abdulla, H. A., Hatcher, P. G., Biller, D. V., Buck, K. N., & Barbeau, K. A. (2015). Iron-binding ligands and humic substances in the San Francisco Bay estuary and estuarine-influenced shelf regions of coastal California. *Marine Chemistry*, 173, 183-194.
- Bundy, R. M., Biller, D. V., Buck, K. N., Bruland, K. W., & Barbeau, K. A. (2014). Distinct pools of dissolved iron-binding ligands in the surface and benthic boundary layer of the California Current. *Limnology and oceanography*, 59(3), 769-787.

- Bundy, R. M., Boiteau, R. M., McLean, C., Turk-Kubo, K. A., McIlvin, M. R., Saito, M. A., ... & Repeta, D. J. (2018). Distinct siderophores contribute to iron cycling in the mesopelagic at station ALOHA. *Frontiers in Marine Science*, 5, 61.
- Bundy, R. M., Jiang, M., Carter, M., & Barbeau, K. A. (2016). Iron-binding ligands in the Southern California Current System: mechanistic studies. *Frontiers in Marine Science*, 3, 27.
- Bureau international des poids et mesures. (2019). *Le Système international d'unités (SI)*, Sèvres, BIPM. 9^e éd., 216 p.
- Burton, M. (1950). Radiation chemistry. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1(1), 113-132.
- Butler, A. (1998). Acquisition and utilization of transition metal ions by marine organisms. *Science*, 281(5374), 207-209.
- Cabanes, D. J., Norman, L., Bowie, A. R., Strmečki, S., & Hassler, C. S. (2020). Electrochemical evaluation of iron-binding ligands along the Australian GEOTRACES southwestern Pacific section (GP13). *Marine Chemistry*, 219, 103736.
- Cai, R., Zhou, W., He, C., Tang, K., Guo, W., Shi, Q., ... & Jiao, N. (2019). Microbial Processing of Sediment-Derived Dissolved Organic Matter: Implications for Its Subsequent Biogeochemical Cycling in Overlying Seawater. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 124(11), 3479-3490.
- Calbet, A. (2001). Mesozooplankton grazing effect on primary production: a global comparative analysis in marine ecosystems. *Limnology and Oceanography*, 46(7), 1824-1830.
- Calbet, A., & Landry, M. R. (1999). Mesozooplankton influences on the microbial food web: direct and indirect trophic interactions in the oligotrophic open ocean. *Limnology and Oceanography*, 44(6), 1370-1380.
- Calbet, A., & Landry, M. R. (2004). Phytoplankton growth, microzooplankton grazing, and carbon cycling in marine systems. *Limnology and Oceanography*, 49(1), 51-57.
- Cao, X., Aiken, G. R., Butler, K. D., Huntington, T. G., Balch, W. M., Mao, J., & Schmidt-Rohr, K. (2018a). Evidence for major input of riverine organic matter into the ocean. *Organic Geochemistry*, 116, 62-76.
- Cao, F., Tzortziou, M., Hu, C., Mannino, A., Fichot, C. G., Del Vecchio, R., ... & Novak, M. (2018b). Remote sensing retrievals of colored dissolved organic matter and dissolved organic carbon dynamics in North American estuaries and their margins. *Remote Sensing of Environment*, 205, 151-165.
- Carlson, C. A., Del Giorgio, P. A., & Herndl, G. J. (2007). Microbes and the dissipation of energy and respiration: from cells to ecosystems. *Oceanography*, 20(2), 89-100.
- Carlson, C. A. and H. W. Ducklow (1995). Dissolved organic carbon in the upper ocean of the central equatorial Pacific Ocean, 1992: Daily and finescale vertical variation. *DeepSea Res.*, 42, 639-656.
- Carlson, C. A., H. W. Ducklow and A. F. Michaels (1994). Annual flux of dissolved organic carbon from the euphotic zone in the northwestern Sargasso Sea. *Nature*, 371, 405-408.
- Carlson, C. A., & Hansell, D. A. (2015). DOM sources, sinks, reactivity, and budgets. In *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter* (pp. 65-126). Academic Press.
- Carlson, C. A., D. A. Hansell, E. T. Peltzer and W. O. Smith, Jr. (2000). Stocks and dynamics of dissolved and particulate organic matter in the southern Ross Sea, Antarctica. *DeepSea Res.* II, 47, 3201-3225.
- Cartapanis, O. (2012). Variabilité de la zone de minimum d'oxygène du Pacifique Est équatorial au cours du Quaternaire récent (thèse). CEREGE - Centre européen de recherche et d'enseignement des géosciences de l'environnement.
- Carter, R. M., Carter, L., & Johnson, D. P. (1986). Submergent shorelines in the SW Pacific: evidence for an episodic post-glacial transgression. *Sedimentology*, 33(5), 629-649.
- Castillo, C. R., Sarmiento, H., Alvarez-Salgado, X. A., Gasol, J. M., & Marraséa, C. (2010). Production of chromophoric dissolved organic matter by marine phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, 55(1), 446-454.

- Cawley, K. M., Ding, Y., Fourqurean, J., & Jaffé, R. (2012). Characterising the sources and fate of dissolved organic matter in Shark Bay, Australia: a preliminary study using optical properties and stable carbon isotopes. *Marine and Freshwater Research*, 63(11), 1098-1107.
- Cawse, P. (1967). The determination of nitrate in soil solutions by ultraviolet spectrophotometry. *Analyst*, 92(1094), 311-315.
- Chanudet, V., Filella, M., & Quentel, F. (2006). Application of a simple voltammetric method to the determination of refractory organic substances in freshwaters. *Analytica Chimica Acta*, 569(1), 244-249.
- Chapman, C. S., Capodaglio, G., Turetta, C., & van den Berg, C. M. (2009). Benthic fluxes of copper, complexing ligands and thiol compounds in shallow lagoon waters. *Marine environmental research*, 67(1), 17-24.
- Chavez, F. P., Buck, K. R., & Barber, R. T. (1990). Phytoplankton taxa in relation to primary production in the equatorial Pacific. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 37(11), 1733-1752.
- Chavez, F. P., Messié, M., & Pennington, J. T. (2011). Marine primary production in relation to climate variability and change. *Annual review of marine science*, 3, 227-260.
- Chen, R. F., & Bada, J. L. (1992). The fluorescence of dissolved organic matter in seawater. *Marine Chemistry*, 37(3-4), 191-221.
- Chen, R. F., Bissett, P., Coble, P., Conmy, R., Gardner, G. B., Moran, M. A., ... & Zepp, R. G. (2004). Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) source characterization in the Louisiana Bight. *Marine Chemistry*, 89(1-4), 257-272.
- Chen, M., & Hur, J. (2015). Pre-treatments, characteristics, and biogeochemical dynamics of dissolved organic matter in sediments: A review. *Water Research*, 79, 10-25.
- Chen, M., & Jaffé, R. (2016). Quantitative assessment of photo-and bio-reactivity of chromophoric and fluorescent dissolved organic matter from biomass and soil leachates and from surface waters in a subtropical wetland. *Biogeochemistry*, 129(3), 273-289.
- Chen, M., Nam, S. I., Kim, J. H., Kwon, Y. J., Hong, S., Jung, J., ... & Hur, J. (2017). High abundance of protein-like fluorescence in the Amerasian Basin of Arctic Ocean: Potential implication of a fall phytoplankton bloom. *Science of the Total Environment*, 599, 355-363.
- Chen, W. B., Smith, D. S., & Guéguen, C. (2013). Influence of water chemistry and dissolved organic matter (DOM) molecular size on copper and mercury binding determined by multiresponse fluorescence quenching. *Chemosphere*, 92(4), 351-359.
- Cherrier, J., J. E. Bauer and E. R. M. Druffel (1996). Utilization and turnover of labile dissolved organic matter by bacterial heterotrophs in eastern North Pacific surface waters. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 139, 267-279.
- Cho, B. C., & Azam, F. (1990). Biogeochemical significance of bacterial biomass in the ocean's euphotic zone. *Marine ecology progress series. Oldendorf*, 63(2), 253-259.
- Christie-Oleza, J. A., Sousoni, D., Lloyd, M., Armengaud, J., & Scanlan, D. J. (2017). Nutrient recycling facilitates long-term stability of marine microbial phototroph-heterotroph interactions. *Nature microbiology*, 2(9), 17100.
- Chuang, C. Y., Santschi, P. H., Wen, L. S., Guo, L., Xu, C., Zhang, S., ... & Schumann, D. (2015). Binding of Th, Pa, Pb, Po and Be radionuclides to marine colloidal macromolecular organic matter. *Marine Chemistry*, 173, 320-329.
- Ciglenc̆ki, I., & Ćosović, B. (1996). Electrochemical study of sulfur species in seawater and marine phytoplankton cultures. *Marine Chemistry*, 52(1), 87-97.
- Clague, D. A. (1988). Petrology of ultramafic xenoliths from Loihi Seamount, Hawaii. *Journal of Petrology*, 29(6), 1161-1186.
- Clark, L. L., Ingall, E. D., & Benner, R. (1998). Marine phosphorus is selectively remineralized. *Nature*, 393(6684), 426.

- Clark, C. D., Hiscock, W. T., Millero, F. J., Hitchcock, G., Brand, L., Miller, W. L., ... & Zika, R. G. (2004). CDOM distribution and CO₂ production on the Southwest Florida Shelf. *Marine Chemistry*, 89(1-4), 145-167.
- Coates, J. D., Cole, K. A., Chakraborty, R., O'Connor, S. M., & Achenbach, L. A. (2002). Diversity and ubiquity of bacteria capable of utilizing humic substances as electron donors for anaerobic respiration. *Appl. Environ. Microbiol.*, 68(5), 2445-2452.
- Coble, P. G. (1996). Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine chemistry*, 51(4), 325-346.
- Coble, P. G. (2007). Marine optical biogeochemistry: the chemistry of ocean color. *Chemical Reviews*, 107(2), 402-418.
- Coble, P. G., Del Castillo, C. E., & Avril, B. (1998). Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 45(10-11), 2195-2223.
- Conan, P., Søndergaard, M., Kragh, T., Thingstad, F., Pujo-Pay, M., Williams, P. J. L. B., ... & Riemann, B. (2007). Partitioning of organic production in marine plankton communities: The effects of inorganic nutrient ratios and community composition on new dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 52(2), 753-765.
- Conte, P., & Kucirik, J. (2016). Water dynamics and its role in structural hysteresis of dissolved organic matter. *Environmental science & technology*, 50(5), 2210-2216.
- Conte, P., Spaccini, R., Šmejkalová, D., Nebbioso, A., & Piccolo, A. (2007). Spectroscopic and conformational properties of size-fractions separated from a lignite humic acid. *Chemosphere*, 69(7), 1032-1039.
- Copin-Montégut, G. and B. Avril (1993). Vertical distribution and temporal variation of dissolved organic carbon in the North-Western Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res. I*, 40, 1963-1972.
- Coppola, A. I., & Druffel, E. R. (2016). Cycling of black carbon in the ocean. *Geophysical Research Letters*, 43(9), 4477-4482.
- Cornelissen, E. R., Moreau, N., Siegers, W. G., Abrahamse, A. J., Rietveld, L. C., Grefte, A., ... & Wessels, L. P. (2008). Selection of anionic exchange resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions. *Water research*, 42(1-2), 413-423.
- Cotte, L., Chavagnac, V., Pelleter, E., Laës-Huon, A., Cathalot, C., Dulaquais, G., ... & Waeles, M. (2020). Metal partitioning after in situ filtration at deep-sea vents of the Lucky Strike hydrothermal field (EMSO-Azores, Mid-Atlantic Ridge, 37° N). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 157, 103204.
- Cottrell, M. T., & Kirchman, D. L. (2000). Natural assemblages of marine proteobacteria and members of the Cytophaga-Flavobacter cluster consuming low-and high-molecular-weight dissolved organic matter. *Appl. Environ. Microbiol.*, 66(4), 1692-1697.
- Cutter, G. A., Cutter, L. S., & Filippino, K. C. (2004). Sources and cycling of carbonyl sulfide in the Sargasso Sea. *Limnology and oceanography*, 49(2), 555-565.
- Czeschel, R., Stramma, L., Schwarzkopf, F. U., Giese, B. S., Funk, A., & Karstensen, J. (2011). Middepth circulation of the eastern tropical South Pacific and its link to the oxygen minimum zone. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 116(C1).
- Damsté, J. S. S., Rijpstra, W. I. C., Kock-van Dalen, A. C., De Leeuw, J. W., & Schenck, P. A. (1989). Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sulphur species: evidence for the formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stages of diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica acta*, 53(6), 1343-1355.
- Danhiez, F. P., Vantrepotte, V., Cauvin, A., Lebourg, E., & Loisel, H. (2017). Optical properties of chromophoric dissolved organic matter during a phytoplankton bloom. Implication for DOC estimates from CDOM absorption. *Limnology and Oceanography*, 62(4), 1409-1425.
- Davis, J., & Benner, R. (2007). Quantitative estimates of labile and semi-labile dissolved organic carbon in the western Arctic Ocean: A molecular approach. *Limnology and Oceanography*, 52(6), 2434-2444.

- Dawson, R. M. C., Elliot, D. C., & Jones, K. M. (1985). Data for biochemical research, Clarendon Press.
- De Graaf, W., Damsté, J. S. S., & de Leeuw, J. W. (1992). Laboratory simulation of natural sulphurization: I. Formation of monomeric and oligomeric isoprenoid polysulphides by low-temperature reactions of inorganic polysulphides with phytol and phytadienes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(12), 4321-4328.
- Decho, A. W., & Gutierrez, T. (2017). Microbial extracellular polymeric substances (EPSs) in ocean systems. *Frontiers in microbiology*, 8, 922.
- de Lavergne, C., Madec, G., Roquet, F., Holmes, R. M., & Mcdougall, T. J. (2017). Abyssal ocean overturning shaped by seafloor distribution. *Nature*, 551(7679), 181-186.
- Del Vecchio, R., & Blough, N. V. (2002). Photobleaching of chromophoric dissolved organic matter in natural waters: kinetics and modeling. *Marine chemistry*, 78(4), 231-253.
- Deutsch, B., Alling, V. K. G., Humborg, C., Korth, F., & Mörtz, C. M. (2012). Tracing inputs of terrestrial high molecular weight dissolved organic matter within the Baltic Sea ecosystem.
- Dittmar, T., Hertkorn, N., Kattner, G., & Lara, R. J. (2006). Mangroves, a major source of dissolved organic carbon to the oceans. *Global biogeochemical cycles*, 20(1).
- Dittmar, T., & Kattner, G. (2003). The biogeochemistry of the river and shelf ecosystem of the Arctic Ocean: a review. *Marine chemistry*, 83(3-4), 103-120.
- Dittmar, T., Lennartz, S. T., Buck-Wiese, H., Hansell, D. A., Santinelli, C., Vanni, C., ... & Hehemann, J. H. (2021). Enigmatic persistence of dissolved organic matter in the ocean. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2(8), 570-583.
- Dittmar, T., & Koch, B. P. (2006). Thermogenic organic matter dissolved in the abyssal ocean. *Marine Chemistry*, 102(3-4), 208-217.
- Dittmar, T., Koch, B., Hertkorn, N., & Kattner, G. (2008). A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater. *Limnology and Oceanography: Methods*, 6(6), 230-235.
- Dittmar, T., Whitehead, K., Minor, E. C., & Koch, B. P. (2007). Tracing terrigenous dissolved organic matter and its photochemical decay in the ocean by using liquid chromatography/mass spectrometry. *Marine Chemistry*, 107(3), 378-387.
- Dittmar, T., & Paeng, J. (2009). A heat-induced molecular signature in marine dissolved organic matter. *Nature Geoscience*, 2(3), 175.
- DOC-Labor Dr. Huber. 2020. Analytics. Consulté sur <http://www.doc-labor.de>.
- Doval, M. D. and D. A. Hansell (2000). Organic carbon and apparent oxygen utilization in the western South Pacific and central Indian Oceans. *Mar. Chem.*, 68, 249–264.
- Druffel, E. R., Bauer, J. E., Williams, P. M., Griffin, S., & Wolgast, D. (1996). Seasonal variability of particulate organic radiocarbon in the northeast Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 101(C9), 20543-20552.
- Druffel, E. R. M., Griffin, S., Bauer, J. E., Wolgast, D. M., & Wang, X. C. (1998). Distribution of particulate organic carbon and radiocarbon in the water column from the upper slope to the abyssal NE Pacific Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 45(4-5), 667-687.
- Druffel, E. R. M., & Griffin, S. (2015). Radiocarbon in dissolved organic carbon of the South Pacific Ocean. *Geophysical Research Letters*, 42(10), 4096-4101.
- Druffel, E. R., Griffin, S., Lewis, C. B., Rudresh, M., Garcia, N. G., Key, R. M., ... & Walker, B. D. (2021). Dissolved organic radiocarbon in the Eastern Pacific and Southern Oceans. *Geophysical Research Letters*, 48(10), e2021GL092904.

- Druffel, E. R., Griffin, S., Wang, N., Garcia, N. G., McNichol, A. P., Key, R. M., & Walker, B. D. (2019). Dissolved organic radiocarbon in the central Pacific Ocean. *Geophysical Research Letters*, 46(10), 5396-5403.
- Druffel, E. R., Williams, P. M., Robertson, K., Griffin, S., Jull, A. T., Donahue, D., ... & Linick, T. (1989). Radiocarbon in dissolved organic and inorganic carbon from the central North Pacific. *Radiocarbon*, 31(3), 523-532.
- Druffel, E. R., Williams, P. M., Bauer, J. E., & Ertel, J. R. (1992). Cycling of dissolved and particulate organic matter in the open ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 97(C10), 15639-15659.
- Dryden, C. L., Gordon, A. S., & Donat, J. R. (2007). Seasonal survey of copper-complexing ligands and thiol compounds in a heavily utilized, urban estuary: Elizabeth River, Virginia. *Marine Chemistry*, 103(3-4), 276-288.
- Duarte, R. M., & Duarte, A. C. (2011). A critical review of advanced analytical techniques for water-soluble organic matter from atmospheric aerosols. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(10), 1659-1671.
- Ducklow, H. W., Purdie, D. A., Williams, P. J. L., & Davies, J. M. (1986). Bacterioplankton: a sink for carbon in a coastal marine plankton community. *Science*, 232(4752), 865-867.
- Dugdale, R. C., Wischmeyer, A. G., Wilkerson, F. P., Barber, R. T., Chai, F., Jiang, M. S., & Peng, T. H. (2002). Meridional asymmetry of source nutrients to the equatorial Pacific upwelling ecosystem and its potential impact on ocean-atmosphere CO₂ flux; a data and modeling approach. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49(13-14), 2513-2531.
- Dulaquais, G. (2014). Cycle biogéochimique du cobalt en domaines océaniques contrastés: l'Atlantique Ouest, la Mer Méditerranée et la Mer Noire (Doctoral dissertation, Université de Bretagne occidentale-Brest).
- Dulaquais, G., Crampond, K., Waeles, M., Gerringa, L., Middag, R., Rijkenberg, M., ... & Riso, R. (2019). Links between iron and humic substances biogeochemistry in the Ocean.
- Dulaquais, G., Breitenstein, J., Waeles, M., Marsac, R., & Riso, R. (2018b). Measuring dissolved organic matter in estuarine and marine waters: size-exclusion chromatography with various detection methods. *Environmental Chemistry*, 15(7), 436-449.
- Dulaquais, G., Fourrier, P., Laës, A., Sarradin, P-M., Sarthou, G., Waeles, M., & Riso, R. (2020). Fate of dissolved organic matter in deep sea hydrothermal fluids. Goldschmidt 2020 abstract.
- Dulaquais, G., Waeles, M., Gerringa, L. J., Middag, R., Rijkenberg, M. J., & Riso, R. (2018a). The biogeochemistry of electroactive humic substances and its connection to iron chemistry in the North East Atlantic and the Western Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans*.
- Dupont, C. L., Moffett, J. W., Bidigare, R. R., & Ahner, B. A. (2006). Distributions of dissolved and particulate biogenic thiols in the subarctic Pacific Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 53(12), 1961-1974.
- Duursma, E. K., & Sevenhuysen, W. (1966). Note on chelation and solubility of certain metals in sea water at different pH values. *Netherlands Journal of Sea Research*, 3(1), 95-106.
- Dyrman, S. T., Chappell, P. D., Haley, S. T., Moffett, J. W., Orchard, E. D., Waterbury, J. B., & Webb, E. A. (2006). Phosphonate utilization by the globally important marine diazotroph *Trichodesmium*. *Nature*, 439(7072), 68-71.
- Emery, W. J., & Meincke, J. (1986). Global water masses-summary and review. *Oceanologica acta*, 9(4), 383-391.
- Engel, A., & Händel, N. (2011). A novel protocol for determining the concentration and composition of sugars in particulate and in high molecular weight dissolved organic matter (HMW-DOM) in seawater. *Marine Chemistry*, 127(1-4), 180-191.
- Engel, A., Thoms, S., Riebesell, U., Rochelle-Newall, E., & Zondervan, I. (2004). Polysaccharide aggregation as a potential sink of marine dissolved organic carbon. *Nature*, 428(6986), 929.

- Ertel, J. R., Hedges, J. I., & Perdue, E. M. (1984). Lignin signature of aquatic humic substances. *Science*, 223(4635), 485-487.
- Eveloy, V., Rodgers, P., & Al Alili, A. (2017). Multi-objective optimization of a pressurized solid oxide fuel cell–gas turbine hybrid system integrated with seawater reverse osmosis. *Energy*, 123, 594-614.
- Fakhraee, M., Tarhan, L. G., Planavsky, N. J., & Reinhard, C. T. (2021). A largely invariant marine dissolved organic carbon reservoir across Earth's history. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118(40), e2103511118.
- Falkowski, P. G. (1997). Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the biological sequestration of CO₂ in the ocean. *Nature*, 387(6630), 272-275.
- Fellman, J. B., Hood, E., & Spencer, R. G. (2010). Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review. *Limnology and oceanography*, 55(6), 2452-2462.
- Fichot, C. G., & Benner, R. (2011). A novel method to estimate DOC concentrations from CDOM absorption coefficients in coastal waters. *Geophysical research letters*, 38(3).
- Fichot, C. G., & Benner, R. (2012). The spectral slope coefficient of chromophoric dissolved organic matter (S_{275–295}) as a tracer of terrigenous dissolved organic carbon in river-influenced ocean margins. *Limnology and Oceanography*, 57(5), 1453-1466.
- Fichot, C. G., Kaiser, K., Hooker, S. B., Amon, R. M., Babin, M., Bélanger, S., ... & Benner, R. (2013). Pan-Arctic distributions of continental runoff in the Arctic Ocean. *Scientific reports*, 3(1), 1-6.
- Fichot, C. G., & Miller, W. L. (2010). An approach to quantify depth-resolved marine photochemical fluxes using remote sensing: Application to carbon monoxide (CO) photoproduction. *Remote Sensing of Environment*, 114(7), 1363-1377.
- Fiedler, P. C., & Talley, L. D. (2006). Hydrography of the eastern tropical Pacific: A review. *Progress in Oceanography*, 69(2-4), 143-180.
- Filella, M. (2009). Freshwaters: which NOM matters? *Environmental chemistry letters*, 7(1), 21-35.
- Filella, M. (2010). Quantifying ‘humics’ in freshwaters: purpose and methods. *Chemistry and Ecology*, 26(S2), 177-186.
- Fine, R. A., Lukas, R., Bingham, F. M., Warner, M. J., & Gammon, R. H. (1994). The western equatorial Pacific: A water mass crossroads. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 99(C12), 25063-25080.
- First, M. R., & Hollibaugh, J. T. (2009). The model high molecular weight DOC compound, dextran, is ingested by the benthic ciliate *Uronema marinum* but does not supplement ciliate growth. *Aquatic Microbial Ecology*, 57(1), 79-87.
- Fitzsimmons, J. N., Hayes, C. T., Al-Subia, S. N., Zhang, R., Morton, P. L., Weisend, R. E., ... & Boyle, E. A. (2015). Daily to decadal variability of size-fractionated iron and iron-binding ligands at the Hawaii Ocean Time-series Station ALOHA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 171, 303-324.
- Fitzsimmons, J. N., John, S. G., Marsay, C. M., Hoffman, C. L., Nicholas, S. L., Toner, B. M., ... & Sherrell, R. M. (2017). Iron persistence in a distal hydrothermal plume supported by dissolved–particulate exchange. *Nature Geoscience*, 10(3), 195-201.
- Fogg, G. E. (1952). The production of extracellular nitrogenous substances by a blue-green alga. *Proceedings of the Royal Society of London. Series B-Biological Sciences*, 139(896), 372-397.
- Fogg, G. E. (1966). The extracellular products of algae. *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.*, 4, 195-212.
- Fogg, G. E. (1983). The ecological significance of extracellular products of phytoplankton photosynthesis. *Botanica marina*, 26(1), 3-14.

- Follett, C. L., Repeta, D. J., Rothman, D. H., Xu, L., & Santinelli, C. (2014). Hidden cycle of dissolved organic carbon in the deep ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(47), 16706-16711.
- Fourrier, P., Dulaquais, G., Guigue, C., Giamarchi, P., Sarthou, G., Whitby, H., & Riso, R. (2022a). Characterization of the vertical size distribution, composition and chemical properties of dissolved organic matter in the (ultra) oligotrophic Pacific Ocean through a multi-detection approach. *Marine Chemistry*, 240, 104068.
- Fourrier, P., Dulaquais, G., & Riso, R. (2022b). Influence of the conservation mode of seawater for dissolved organic carbon analysis. *Marine Environmental Research*, 105754.
- Frew, R. D., Hutchins, D. A., Nodder, S., Sanudo-Wilhelmy, S., Tovar-Sanchez, A., Leblanc, K., ... & Boyd, P. W. (2006). Particulate iron dynamics during FeCycle in subantarctic waters southeast of New Zealand. *Global Biogeochemical Cycles*, 20(1).
- Ganachaud, A., & Wunsch, C. (2000). Improved estimates of global ocean circulation, heat transport and mixing from hydrographic data. *Nature*, 408(6811), 453.
- Gao, Z., & Guéguen, C. (2018). Distribution of thiol, humic substances and colored dissolved organic matter during the 2015 Canadian Arctic GEOTRACES cruises. *Marine Chemistry*, 203, 1-9.
- García-Otero, N., Bermejo-Barrera, P., & Moreda-Pineiro, A. (2013). Size exclusion and anion exchange high performance liquid chromatography for characterizing metals bound to marine dissolved organic matter. *Analytica chimica acta*, 760, 83-92.
- Gélinas, Y., Baldock, J. A., & Hedges, J. I. (2001). Demineralization of marine and freshwater sediments for CP/MAS ¹³C NMR analysis. *Organic Geochemistry*, 32(5), 677-693.
- Gerringa, L. J. A., Rijkenberg, M. J., Schoemann, V., Laan, P., & De Baar, H. J. (2015). Organic complexation of iron in the West Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, 177, 434-446.
- Gibson, D., & MacGregor, C. (2013). A novel solid state non-dispersive infrared CO₂ gas sensor compatible with wireless and portable deployment. *Sensors*, 13(6), 7079-7103.
- Gledhill, M., & Buck, K. N. (2012). The organic complexation of iron in the marine environment: a review. *Frontiers in microbiology*, 3, 69.
- Gledhill, M., McCormack, P., Ussher, S., Achterberg, E. P., Mantoura, R. F. C., & Worsfold, P. J. (2004). Production of siderophore type chelates by mixed bacterioplankton populations in nutrient enriched seawater incubations. *Marine Chemistry*, 88(1-2), 75-83.
- Gledhill, M., & Van den Berg, C. M. (1994). Determination of complexation of iron (III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry. *Marine Chemistry*, 47(1), 41-54.
- Gloor, R., Leidner, H., Wuhrmann, K., & Fleischmann, T. (1981). Exclusion chromatography with carbon detection. A tool for further characterization of dissolved organic carbon. *Water research*, 15(4), 457-462.
- Goldman, J. C., & Dennett, M. R. (2000). Growth of marine bacteria in batch and continuous culture under carbon and nitrogen limitation. *Limnology and Oceanography*, 45(4), 789-800.
- Gomez-Saez, G. V., Dittmar, T., Holtappels, M., Pohlabein, A. M., Lichtschlag, A., Schnetger, B., ... & Niggemann, J. (2021). Sulfurization of dissolved organic matter in the anoxic water column of the Black Sea. *Science Advances*, 7(25), eabf6199.
- Gomez-Saez, G. V., Dittmar, T., Pohlabein, A. M., Holtappels, M., Lichtschlag, A., Schnetger, B., ... & Niggemann, J. (2020). Abiotic Sulfurization of Dissolved Organic Matter within the Water Column of the Black Sea. In *Ocean Sciences Meeting 2020*. AGU.
- Gomez-Saez, G. V., Niggemann, J., Dittmar, T., Pohlabein, A. M., Lang, S. Q., Noowong, A., ... & Bühring, S. I. (2016). Molecular evidence for abiotic sulfurization of dissolved organic matter in marine shallow hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 190, 35-52.

- Gonnelli, M., Vestri, S., & Santinelli, C. (2013). Chromophoric dissolved organic matter and microbial enzymatic activity. A biophysical approach to understand the marine carbon cycle. *Biophysical chemistry*, 182, 79-85.
- Gonsior, M., Powers, L., Lahm, M., & McCallister, S. L. (2022). New Perspectives on the Marine Carbon Cycle—The Marine Dissolved Organic Matter Reactivity Continuum. *Environmental Science & Technology*, 56(9), 5371-5380.
- Gonsior, M., Valle, J., Schmitt-Kopplin, P., Hertkorn, N., Bastviken, D., Luek, J., ... & Enrich Prast, A. (2016). Chemodiversity of dissolved organic matter in the Amazon Basin. *Biogeosciences*, 13(14), 4279-4290.
- González, A. G., Cadena-Aizaga, M. I., Sarthou, G., González-Dávila, M., & Santana-Casiano, J. M. (2019). Iron complexation by phenolic ligands in seawater. *Chemical Geology*, 511, 380-388.
- Graham, A. M., Cameron-Burr, K. T., Hajic, H. A., Lee, C., Msekela, D., & Gilmour, C. C. (2017). Sulfurization of dissolved organic matter increases Hg–sulfide–dissolved organic matter bioavailability to a Hg-methylating bacterium. *Environmental science & technology*, 51(16), 9080-9088.
- Grossart, H. P., & Ploug, H. (2001). Microbial degradation of organic carbon and nitrogen on diatom aggregates. *Limnology and oceanography*, 46(2), 267-277.
- Gruenheid, S., Amy, G., Jekel, M. (2005). Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge. *Water Res.* 39, 3219-3228.
- Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., & McCarthy, J. F. (1994). Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Environmental Science & Technology*, 28(1), 38-46.
- Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., & McCarthy, J. F. (1995). Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(2), 219-229.
- Guéguen, C., & Cuss, C. W. (2011). Characterization of aquatic dissolved organic matter by asymmetrical flow field-flow fractionation coupled to UV–Visible diode array and excitation emission matrix fluorescence. *Journal of Chromatography A*, 1218(27), 4188-4198.
- Guéguen, C., Granskog, M. A., McCullough, G., & Barber, D. G. (2011). Characterisation of colored dissolved organic matter in Hudson Bay and Hudson Strait using parallel factor analysis. *Journal of Marine Systems*, 88(3), 423-433.
- Guieu, C., Bonnet, S. & TONGA team. (2019). Oceanographic campaign preliminary report (Draft 20-Dec-2019) TONGA – shallow hydroThermal sOurces of trace elemeNts: potential impacts on biological productivity and the bioloGicAl carbon pump.
- Guieu, C., Bonnet, S., Petrenko, A., Menkes, C., Chavagnac, V., Desboeufs, K., ... & Moutin, T. (2018). Iron from a submarine source impacts the productive layer of the Western Tropical South Pacific (WTSP). *Scientific reports*, 8(1), 1-9.
- Guillard, R. R., & Wangersky, P. J. (1958). The Production of Extracellular Carbohydrates by Some Marine Flagellates 1. *Limnology and Oceanography*, 3(4), 449-454.
- Guillossou, R., Le Roux, J., Goffin, A., Mailler, R., Varrault, G., Vulliet, E., ... & Gasperi, J. (2021). Fluorescence excitation/emission matrices as a tool to monitor the removal of organic micropollutants from wastewater effluents by adsorption onto activated carbon. *Water Research*, 190, 116749.
- Guillossou, R., Le Roux, J., Mailler, R., Pereira-Derome, C. S., Varrault, G., Bressy, A., ... & Gasperi, J. (2020). Influence of dissolved organic matter on the removal of 12 organic micropollutants from wastewater effluent by powdered activated carbon adsorption. *Water research*, 172, 115487.
- Gül, S., Abbt-Braun, G., & Frimmel, F. H. (1999). Fractionation and characterization of ozonated and post chlorinated aquatic fulvic acid using gel chromatography. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 75(3), 275-284.
- Gürtler, R. E., Diotaiuti, L., & Kitron, U. (2008). Commentary: Chagas disease: 100 years since discovery and lessons for the future. *International journal of epidemiology*, 37(4), 698-701.

- Hansell, D. A. (2013). Recalcitrant dissolved organic carbon fractions.
- Hansell, D. A., C. A. Carlson, N. R. Bates and A. Poisson (1997). Horizontal and vertical removal of organic carbon in the equatorial Pacific Ocean: a mass balance assessment. *Deep-Sea Res. II*, 44, 2115–2130.
- Hansell, D. A., & Carlson, C. A. (1998a). Deep-ocean gradients in the concentration of dissolved organic carbon. *Nature*, 395(6699), 263.
- Hansell, D. A. and C. A. Carlson (1998b). Net community production of dissolved organic carbon. *Global Biogeochem. Cycles*, 12, 443–453.
- Hansell, D. A. and C. A. Carlson (2001). Marine dissolved organic matter and the carbon cycle. *Oceanography*, 14, 41–49.
- Hansell, D. A., & Carlson, C. A. (2013). Localized refractory dissolved organic carbon sinks in the deep ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 27(3), 705-710.
- Hansell, D. A., & Carlson, C. A. (Eds.). (2015). *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*. Academic Press.
- Hansell, D. A., Carlson, C. A., Repeta, D. J., & Schlitzer, R. (2009). Dissolved organic matter in the ocean: A controversy stimulates new insights. *Oceanography*, 22(4), 202-211.
- Hansell, D. A., & Orellana, M. V. (2021). Dissolved organic matter in the global ocean: a primer. *Gels*, 7(3), 128.
- Hansell, D. A. and T. Y. Waterhouse (1997). Controls on the distribution of organic carbon and nitrogen in the eastern Pacific Oceans. *Deep-Sea Res. I*, 44, 843–857.
- Hansen, C. T., Niggemann, J., Giebel, H. A., Simon, M., Bach, W., & Dittmar, T. (2019). Biodegradability of hydrothermally altered deep-sea dissolved organic matter. *Marine Chemistry*, 217, 103706.
- Hansen, R. E., & Winther, J. R. (2009). An introduction to methods for analyzing thiols and disulfides: Reactions, reagents, and practical considerations. *Analytical biochemistry*, 394(2), 147-158.
- Harrison, P. J., Boyda, P. W., Varela, D. E., Takeda, S., Shiimoto, A., & Odate, T. (1999). Comparison of factors controlling phytoplankton productivity in the NE and NW subarctic Pacific gyres. *Progress in Oceanography*, 43(2-4), 205-234.
- Hartin, C. A., Fine, R. A., Sloyan, B. M., Talley, L. D., Chereskin, T. K., & Happell, J. (2011). Formation rates of Subantarctic mode water and Antarctic intermediate water within the South Pacific. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 58(5), 524-534.
- Harvey, G. R., Boran, D. A., Chesal, L. A., & Tokar, J. M. (1983). The structure of marine fulvic and humic acids. *Marine Chemistry*, 12(2-3), 119-132.
- Hashihama, F., Sato, M., Takeda, S., Kanda, J., & Furuya, K. (2010). Mesoscale decrease of surface phosphate and associated phytoplankton dynamics in the vicinity of the subtropical South Pacific islands. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 57(3), 338-350.
- Hassler, C. S., Alasonati, E., Nichols, C. M., & Slaveykova, V. I. (2011). Exopolysaccharides produced by bacteria isolated from the pelagic Southern Ocean—Role in Fe binding, chemical reactivity, and bioavailability. *Marine Chemistry*, 123(1-4), 88-98.
- Hassler, C., Cabanes, D., Blanco-Ameijeiras, S., Sander, S. G., & Benner, R. (2019). Importance of refractory ligands and their photodegradation for iron oceanic inventories and cycling. *Marine and Freshwater Research*, 71(3), 311-320.
- Hassler, C. S., Norman, L., Nichols, C. A. M., Clementson, L. A., Robinson, C., Schoemann, V., ... & Doblin, M. A. (2015). Iron associated with exopolymeric substances is highly bioavailable to oceanic phytoplankton. *Marine Chemistry*, 173, 136-147.
- Hassler, C., & Schoemann, V. (2009). Bioavailability of organically bound Fe to model phytoplankton of the Southern Ocean. *Biogeosciences*, 6(10), 2281-2296.

- Hassler, C. S., van den Berg, C. M., & Boyd, P. W. (2017). Toward a regional classification to provide a more inclusive examination of the ocean biogeochemistry of iron-binding ligands. *Frontiers in Marine Science*, 4, 19.
- Hawco, N. J., Barone, B., Church, M. J., Babcock-Adams, L., Repeta, D. J., Wear, E. K., ... & John, S. G. (2021). Iron depletion in the deep chlorophyll maximum: mesoscale eddies as natural iron fertilization experiments. *Global Biogeochemical Cycles*, 35(12), e2021GB007112. <https://doi.org/10.1029/2021GB007112>
- Hawco, N. J., Lam, P. J., Lee, J. M., Ohnemus, D. C., Noble, A. E., Wyatt, N. J., ... & Saito, M. A. (2018). Cobalt scavenging in the mesopelagic ocean and its influence on global mass balance: Synthesizing water column and sedimentary fluxes. *Marine Chemistry*, 201, 151-166.
- Hawco, N. J., Ohnemus, D. C., Resing, J. A., Twining, B. S., & Saito, M. A. (2016). A dissolved cobalt plume in the oxygen minimum zone of the eastern tropical South Pacific. *Biogeosciences*, 13(20), 5697-5717.
- 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., Patriarca, C., Sjöberg, P. J., Tranvik, L. J., & Bergquist, J. (2018). Extreme isomeric complexity of dissolved organic matter found across aquatic environments. *Limnology and Oceanography Letters*, 3(2), 21-30.
- Hawkes, J. A., Rossel, P. E., Stubbins, A., Butterfield, D., Connelly, D. P., Achterberg, E. P., ... & Dittmar, T. (2015). Efficient removal of recalcitrant deep-ocean dissolved organic matter during hydrothermal circulation. *Nature Geoscience*, 8(11), 856-860.
- Ayers, J. M., & Strutton, P. G. (2013). Nutrient variability in subantarctic mode waters forced by the southern annular mode and ENSO. *Geophysical Research Letters*, 40(13), 3419-3423.
- Hedges, J. I. (1992). Global biogeochemical cycles: progress and problems. *Marine chemistry*, 39(1-3), 67-93.
- Hedges, J. I., Hatcher, P. G., Ertel, J. R., & Meyers-Schulte, K. J. (1992). A comparison of dissolved humic substances from seawater with Amazon River counterparts by ¹³C-NMR spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(4), 1753-1757.
- Heller, M. I., Gaiero, D. M., & Croot, P. L. (2013). Basin scale survey of marine humic fluorescence in the Atlantic: Relationship to iron solubility and H₂O₂. *Global Biogeochemical Cycles*, 27(1), 88-100.
- Helms, J. R., Glinski, D. A., Mead, R. N., Southwell, M. W., Avery, G. B., Kieber, R. J., & Skrabal, S. A. (2014). Photochemical dissolution of organic matter from resuspended sediments: Impact of source and diagenetic state on photorelease. *Organic geochemistry*, 73, 83-89.
- Helms, J. R., Stubbins, A., Ritchie, J. D., Minor, E. C., Kieber, D. J., & Mopper, K. (2008). Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 53(3), 955-969.
- Helms, J. R., Stubbins, A., Perdue, E. M., Green, N. W., Chen, H., & Mopper, K. (2013). Photochemical bleaching of oceanic dissolved organic matter and its effect on absorption spectral slope and fluorescence. *Marine Chemistry*, 155, 81-91.
- Henderson, R. K., Baker, A., Murphy, K. R., Hambly, A., Stuetz, R. M., & Khan, S. J. (2009). Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: a review. *Water research*, 43(4), 863-881.
- Herckes, P., Valsaraj, K. T., & Collett Jr, J. L. (2013). A review of observations of organic matter in fogs and clouds: Origin, processing and fate. *Atmospheric research*, 132, 434-449.
- Herndl, G. J., Müller-Niklas, G., & Frick, J. (1993). Major role of ultraviolet-B in controlling bacterioplankton growth in the surface layer of the ocean. *Nature*, 361(6414), 717.
- Hernes, P. J., & Benner, R. (2003). Photochemical and microbial degradation of dissolved lignin phenols: Implications for the fate of terrigenous dissolved organic matter in marine environments. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 108(C9).

- Hertkorn, N., Benner, R., Frommberger, M., Schmitt-Kopplin, P., Witt, M., Kaiser, K., ... & Hedges, J. I. (2006). Characterization of a major refractory component of marine dissolved organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(12), 2990-3010.
- Hertkorn, N., Harir, M., Cawley, K. M., Schmitt-Kopplin, P., & Jaffé, R. (2016). Molecular characterization of dissolved organic matter from subtropical wetlands: a comparative study through the analysis of optical properties, NMR and FTICR/MS.
- Hertkorn, N., Harir, M., Koch, B., Michalke, B., & Schmitt-Kopplin, P. (2013). High-field NMR spectroscopy and FTICR mass spectrometry: powerful discovery tools for the molecular level characterization of marine dissolved organic matter. *Biogeosciences*, 10, 1583-1624.
- Ho, T. Y., Quigg, A., Finkel, Z. V., Milligan, A. J., Wyman, K., Falkowski, P. G., & Morel, F. M. (2003). The elemental composition of some marine phytoplankton 1. *Journal of phycology*, 39(6), 1145-1159.
- Hoppe, H. G., Arnosti, C., & Herndl, G. J. (2002). Ecological significance of bacterial enzymes in the marine environment. *Enzymes in the Environment: Activity, Ecology, and Applications*, 73-107.
- Horak, R. E., Qin, W., Bertagnolli, A. D., Nelson, A., Heal, K. R., Han, H., ... & Devol, A. H. (2018). Relative impacts of light, temperature, and reactive oxygen on thaumarchaeal ammonia oxidation in the North Pacific Ocean. *Limnology and Oceanography*, 63(2), 741-757.
- Hu, H., Mylon, S. E., & Benoit, G. (2006). Distribution of the thiols glutathione and 3-mercaptopropionic acid in Connecticut lakes. *Limnology and oceanography*, 51(6), 2763-2774.
- Huber, S. A., Balz, A., Abert, M., & Pronk, W. (2011). Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography–organic carbon detection–organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water research*, 45(2), 879-885.
- Huber, S. A., & Frimmel, F. H. (1994). Direct gel chromatographic characterization and quantification of marine dissolved organic carbon using high-sensitivity DOC detection. *Environmental science & technology*, 28(6), 1194-1197.
- Huber, S. A., & Frimmel, F. H. (1991). Flow injection analysis for organic and inorganic carbon in the low-ppb range. *Analytical Chemistry*, 63(19), 2122-2130.
- Huber, S. A., & Frimmel, F. H. (1996). Size-exclusion chromatography with organic carbon detection (LC-OCD): a fast and reliable method for the characterization of hydrophilic organic matter in natural waters. *Vom Wasser*, 86, 277-290.
- Hudson, N., Baker, A., & Reynolds, D. (2007). Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review. *River research and applications*, 23(6), 631-649.
- Huguet, A., Roux-de Balmann, H., & Parlanti, E. (2009). Fluorescence spectroscopy applied to the optimisation of a desalting step by electrodialysis for the characterisation of marine organic matter. *Journal of Membrane Science*, 326(1), 186-196.
- Hunter, K. A., & Boyd, P. W. (2007). Iron-binding ligands and their role in the ocean biogeochemistry of iron. *Environmental Chemistry*, 4(4), 221-232.
- Ikeya, K., & Watanabe, A. (2016). Application of ¹³C ramp CPMAS NMR with phase-adjusted spinning sidebands (PASS) for the quantitative estimation of carbon functional groups in natural organic matter. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 408(2), 651-655.
- Ilina, S. M., Drozdova, O. Y., Lapitskiy, S. A., Alekhin, Y. V., Demin, V. V., Zavgorodnyaya, Y. A., ... & Pokrovsky, O. S. (2014). Size fractionation and optical properties of dissolved organic matter in the continuum soil solution-bog-river and terminal lake of a boreal watershed. *Organic geochemistry*, 66, 14-24.
- Ito, Y., Ishida, K., Okada, S., & Murakami, M. (2004). The absolute stereochemistry of anachelins, siderophores from the cyanobacterium *Anabaena cylindrica*. *Tetrahedron*, 60(41), 9075-9080.

- IPCC, 2013: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Jacob, C., Giles, G. I., Giles, N. M., & Sies, H. (2003). Sulfur and selenium: the role of oxidation state in protein structure and function. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(39), 4742-4758.
- Jaffé, R., Boyer, J. N., Lu, X., Maie, N., Yang, C., Scully, N. M., & Mock, S. (2004). Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove-dominated estuary by fluorescence analysis. *Marine chemistry*, 84(3-4), 195-210.
- Jansen, S. A., Malaty, M., Nwabara, S., Johnson, E., Ghabbour, E., Davies, G., & Varnum, J. M. (1996). Structural modeling in humic acids. *Materials Science and Engineering: C*, 4(3), 175-179.
- Jenkins, W. J., Hatta, M., Fitzsimmons, J. N., Schlitzer, R., Lanning, N. T., Shiller, A., ... & Cahill, K. L. (2020). An intermediate-depth source of hydrothermal ^3He and dissolved iron in the North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 539, 116223.
- Jensen, L. T., Wyatt, N. J., Landing, W. M., & Fitzsimmons, J. N. (2020). Assessment of the stability, sorption, and exchangeability of marine dissolved and colloidal metals. *Marine Chemistry*, 103754.
- Ji, N., Wang, S., & Zhang, L. (2017). Characteristics of dissolved organic phosphorus inputs to freshwater lakes: A case study of Lake Erhai, southwest China. *Science of the Total Environment*, 601, 1544-1555.
- Jiao, N., Herndl, G. J., Hansell, D. A., Benner, R., Kattner, G., Wilhelm, S. W., ... & Azam, F. (2010). Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: long-term carbon storage in the global ocean. *Nature Reviews Microbiology*, 8(8), 593.
- Jickells, T. D., An, Z. S., Andersen, K. K., Baker, A. R., Bergametti, G., Brooks, N., ... & Kawahata, H. (2005). Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate science, 308(5718), 67-71.
- Jieqiong, W., Xianliang, Q., Yaoling, Z., Yunxia, Z., & Jingwen, C. (2016). Isolation of dissolved organic matter from mariculture seawaters by electrodialysis coupled with reverse osmosis.
- Johannes, R. E., & Webb, K. L. (1965). Release of dissolved amino acids by marine zooplankton. *Science*, 150(3692), 76-77.
- Johannessen, S. C., & Miller, W. L. (2001). Quantum yield for the photochemical production of dissolved inorganic carbon in seawater. *Marine Chemistry*, 76(4), 271-283.
- Johnson, K. S., Gordon, R. M., & Coale, K. H. (1997). What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? *Marine chemistry*, 57(3-4), 137-161.
- Jones, M. E., Beckler, J. S., & Taillefert, M. (2011). The flux of soluble organic-iron (III) complexes from sediments represents a source of stable iron (III) to estuarine waters and to the continental shelf. *Limnology and oceanography*, 56(5), 1811-1823.
- Jørgensen, L., Stedmon, C. A., Kragh, T., Markager, S., Middelboe, M., & Søndergaard, M. (2011). Global trends in the fluorescence characteristics and distribution of marine dissolved organic matter. *Marine Chemistry*, 126(1), 139-148.
- Jumars, P. A., Penry, D. L., Baross, J. A., Perry, M. J., & Frost, B. W. (1989). Closing the microbial loop: dissolved carbon pathway to heterotrophic bacteria from incomplete ingestion, digestion and absorption in animals. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 36(4), 483-495.
- Kagami, M., Helmsing, N. R., & van Donk, E. (2011). Parasitic chytrids could promote copepod survival by mediating material transfer from inedible diatoms. *Hydrobiologia*, 659(1), 49-54.
- Kähler, P., P. K. Bjørnsen, K. Lochte and A. Antia (1997). Dissolved organic matter and its utilization by bacteria during spring in the Southern Ocean. *Deep-Sea Res. II*, 44, 341– 353.
- Kähler, P., & Koeve, W. (2001). Marine dissolved organic matter: can its C: N ratio explain carbon overconsumption? *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 48(1), 49-62.

- Kaiser, E., Simpson, A. J., Dria, K. J., Sulzberger, B., & Hatcher, P. G. (2003). Solid-state and multidimensional solution-state NMR of solid phase extracted and ultrafiltered riverine dissolved organic matter. *Environmental science & technology*, 37(13), 2929-2935.
- Karstensen, J., Stramma, L., & Visbeck, M. (2008). Oxygen minimum zones in the eastern tropical Atlantic and Pacific oceans. *Progress in Oceanography*, 77(4), 331-350.
- Kawabe, M., & Fujio, S. (2010). Pacific Ocean circulation based on observation. *Journal of Oceanography*, 66(3), 389-403.
- Kawasaki, N., Matsushige, K., Komatsu, K., Kohzu, A., Nara, F. W., Ogishi, F., ... & Imai, A. (2011). Fast and precise method for HPLC–size exclusion chromatography with UV and TOC (NDIR) detection: Importance of multiple detectors to evaluate the characteristics of dissolved organic matter. *Water research*, 45(18), 6240-6248.
- Keith, D. J., Lunetta, R. S., & Schaeffer, B. A. (2016). Optical models for remote sensing of colored dissolved organic matter absorption and salinity in New England, Middle Atlantic and gulf coast Estuaries USA. *Remote Sensing*, 8(4), 283.
- Kellerman, A. M., Dittmar, T., Kothawala, D. N., & Tranvik, L. J. (2014). Chemodiversity of dissolved organic matter in lakes driven by climate and hydrology. *Nature communications*, 5(1), 1-8.
- Kellerman, A. M., Guillemette, F., Podgorski, D. C., Aiken, G. R., Butler, K. D., & Spencer, R. G. (2018). Unifying concepts linking dissolved organic matter composition to persistence in aquatic ecosystems. *Environmental science & technology*, 52(5), 2538-2548.
- Kenyon, J., Davidson, P., Buesseler, K., & Lam, P. (2020) GP15 Seminar Series November 19th.
- Kessler, W. S. (2006). The circulation of the eastern tropical Pacific: A review. *Progress in Oceanography*, 69(2-4), 181-217.
- Key, R. M., Quay, P. D., Schlosser, P., McNichol, A. P., Von Reden, K. F., Schneider, R. J., ... & Östlund, H. G. (2002). WOCE radiocarbon IV: Pacific ocean results; P10, P13N, P14C, P18, P19 & S4P. *Radiocarbon*, 44(1), 239-392.
- Khatami, S., Deng, Y., Tien, M., & Hatcher, P. G. (2019). Lignin contribution to aliphatic constituents of humic acids through fungal degradation. *Journal of Environmental Quality*, 48(6), 1565-1570.
- Kieber, D. J., McDaniel, J., & Mopper, K. (1989). Photochemical source of biological substrates in sea water: implications for carbon cycling. *Nature*, 341(6243), 637.
- Kieber, R. J., Whitehead, R. F., Reid, S. N., Willey, J. D., & Seaton, P. J. (2006). Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in rainwater, southeastern North Carolina, USA. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 54(1), 21-41.
- Kim, S., Kramer, R. W., & Hatcher, P. G. (2003). Graphical method for analysis of ultrahigh-resolution broadband mass spectra of natural organic matter, the van Krevelen diagram. *Analytical Chemistry*, 75(20), 5336-5344.
- Kim, S., Simpson, A. J., Kujawinski, E. B., Freitas, M. A., & Hatcher, P. G. (2003). High resolution electrospray ionization mass spectrometry and 2D solution NMR for the analysis of DOM extracted by C18 solid phase disk. *Organic Geochemistry*, 34(9), 1325-1335.
- Kjørboe, T. (1993). Turbulence, phytoplankton cell size, and the structure of pelagic food webs. In *Advances in marine biology* (Vol. 29, pp. 1-72). Academic Press.
- Kjørboe, T., & Jackson, G. A. (2001). Marine snow, organic solute plumes, and optimal chemosensory behavior of bacteria. *Limnology and Oceanography*, 46(6), 1309-1318.
- Kirchman, D. L., C. Lancelot, M. Fasham, L. Legendre, G. Radach and M. Scott (1993). Dissolved organic matter in biogeochemical models of the ocean. p. 209–225. In *Towards a Model of Ocean Biogeochemical Processes*, ed. by G. T. Evans and M. J. R. Fasham, Springer-Verlag Berlin/ Heidelberg, Heidelberg.

- Kleber, M., & Lehmann, J. (2019). Humic substances extracted by alkali are invalid proxies for the dynamics and functions of organic matter in terrestrial and aquatic ecosystems. *Journal of Environmental Quality*, 48(2), 207-216.
- Koch, B. P., & Dittmar, T. (2006). From mass to structure: An aromaticity index for high-resolution mass data of natural organic matter. *Rapid communications in mass spectrometry*, 20(5), 926-932.
- Koch, B. P., Kattner, G., Witt, M., & Passow, U. (2014). Molecular insights into the microbial formation of marine dissolved organic matter: recalcitrant or labile? *Biogeosciences*, 11(15), 4173-4190.
- Koch, B. P., Ludwighowski, K. U., Kattner, G., Dittmar, T., & Witt, M. (2008). Advanced characterization of marine dissolved organic matter by combining reversed-phase liquid chromatography and FT-ICR-MS. *Marine Chemistry*, 111(3-4), 233-241.
- Koehler, B., von Wachenfeldt, E., Kothawala, D., & Tranvik, L. J. (2012). Reactivity continuum of dissolved organic carbon decomposition in lake water. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 117(G1).
- Kok, M. D., Schouten, S., & Damsté, J. S. S. (2000). Formation of insoluble, nonhydrolyzable, sulfur-rich macromolecules via incorporation of inorganic sulfur species into algal carbohydrates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(15), 2689-2699.
- Kondo, Y., Takeda, S., & Furuya, K. (2012). Distinct trends in dissolved Fe speciation between shallow and deep waters in the Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, 134, 18-28.
- Kondo, Y., & Moffett, J. W. (2015). Iron redox cycling and subsurface offshore transport in the eastern tropical South Pacific oxygen minimum zone. *Marine Chemistry*, 168, 95-103.
- Koprivnjak, J. F., Pfromm, P. H., Ingall, E., Vetter, T. A., Schmitt-Kopplin, P., Hertkorn, N., ... & Perdue, E. M. (2009). Chemical and spectroscopic characterization of marine dissolved organic matter isolated using coupled reverse osmosis–electrodialysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(14), 4215-4231.
- Kouassi, A. M., & Zika, R. G. (1990). Light-induced alteration of the photophysical properties of dissolved organic matter in seawater Part I. Photoreversible properties of natural water fluorescence. *Netherlands Journal of Sea Research*, 27(1), 25-32.
- Kowalczyk, P., Durako, M. J., Young, H., Kahn, A. E., Cooper, W. J., & Gonsior, M. (2009). Characterization of dissolved organic matter fluorescence in the South Atlantic Bight with use of PARAFAC model: Interannual variability. *Marine chemistry*, 113(3-4), 182-196.
- Kowalenko, C. G., & McKercher, R. B. (1971). Phospholipid components extracted from Saskatchewan soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 51(1), 19-22.
- Krachler, R., Krachler, R. F., Wallner, G., Hann, S., Laux, M., Recalde, M. F. C., ... & Keppler, B. K. (2015). River-derived humic substances as iron chelators in seawater. *Marine Chemistry*, 174, 85-93.
- Krachler, R., von der Kammer, F., Jirsa, F., Süphandag, A., Krachler, R. F., Plessl, C., ... & Hofmann, T. (2012). Nanoscale lignin particles as sources of dissolved iron to the ocean. *Global biogeochemical cycles*, 26(3).
- Krein, E. B., & Aizenshtat, Z. (1994). The formation of isoprenoid sulfur compounds during diagenesis: simulated sulfur incorporation and thermal transformation. *Organic Geochemistry*, 21(10-11), 1015-1025.
- Kritzberg, E. S., & Ekström, S. M. (2012). Increasing iron concentrations in surface waters—a factor behind brownification? *Biogeosciences*, 9(4), 1465-1478.
- Kritzberg, E. S., Villanueva, A. B., Jung, M., & Reader, H. E. (2014). Importance of boreal rivers in providing iron to marine waters. *PLoS One*, 9(9).
- Ksionzek, K. B., Lechtenfeld, O. J., McCallister, S. L., Schmitt-Kopplin, P., Geuer, J. K., Geibert, W., & Koch, B. P. (2016). Dissolved organic sulfur in the ocean: Biogeochemistry of a petagram inventory. *Science*, 354(6311), 456-459.

- Kuga, S. (1981). Pore size distribution analysis of gel substances by size exclusion chromatography. *Journal of Chromatography A*, 206(3), 449-461.
- Kujawinski, E. B., Freitas, M. A., Zang, X., Hatcher, P. G., Green-Church, K. B., & Jones, R. B. (2002). The application of electrospray ionization mass spectrometry (ESI MS) to the structural characterization of natural organic matter. *Organic geochemistry*, 33(3), 171-180.
- Kuma, K., Nishioka, J., & Matsunaga, K. (1996). Controls on iron (III) hydroxide solubility in seawater: the influence of pH and natural organic chelators. *Limnology and Oceanography*, 41(3), 396-407.
- Kuzyakov, Y., Friedel, J. K., & Stahr, K. (2000). Review of mechanisms and quantification of priming effects. *Soil Biology and Biochemistry*, 32(11-12), 1485-1498.
- Laglera, L. M., Battaglia, G., & van den Berg, C. M. (2007). Determination of humic substances in natural waters by cathodic stripping voltammetry of their complexes with iron. *Analytica chimica acta*, 599(1), 58-66.
- Laglera, L. M., Battaglia, G., & van den Berg, C. M. (2011). Effect of humic substances on the iron speciation in natural waters by CLE/CSV. *Marine Chemistry*, 127(1-4), 134-143.
- Laglera, L. M., Sukekava, C., Slagter, H. A., Downes, J., Aparicio-Gonzalez, A., & Gerringa, L. J. (2019). First quantification of the controlling role of humic substances in the transport of iron across the surface of the Arctic Ocean. *Environmental science & technology*, 53(22), 13136-13145.
- Laglera, L. M., & Tovar-Sánchez, A. (2012). Direct recognition and quantification by voltammetry of thiol/thioamide mixes in seawater. *Talanta*, 89, 496-504.
- Laglera, L. M., Tovar-Sanchez, A., Sukekava, C. F., Naik, H., Naqvi, S. W. A., & Wolf-Gladrow, D. A. (2020). Iron organic speciation during the LOHAFEX experiment: Iron ligands release under biomass control by copepod grazing. *Journal of Marine Systems*, 207, 103151.
- Laglera, L. M., & van den Berg, C. M. (2003). Copper complexation by thiol compounds in estuarine waters. *Marine Chemistry*, 82(1-2), 71-89.
- Laglera, L. M., & van den Berg, C. M. (2009). Evidence for geochemical control of iron by humic substances in seawater. *Limnology and Oceanography*, 54(2), 610-619.
- Lakatos, B., Tibai, T., & Meisel, J. (1977). EPR spectra of humic acids and their metal complexes. *Geoderma*, 19(4), 319-338.
- Lam, B., Baer, A., Alaei, M., Lefebvre, B., Moser, A., Williams, A., & Simpson, A. J. (2007). Major structural components in freshwater dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, 41(24), 8240-8247.
- Lam, B., & Simpson, A. J. (2009). Investigating aggregation in Suwannee River, USA, dissolved organic matter using diffusion-ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 28(5), 931-939.
- Lampert, W. (1978). Release of dissolved organic carbon by grazing zooplankton. *Limnology and Oceanography*, 23(4), 831-834.
- Lang, S. Q., Butterfield, D. A., Lilley, M. D., Johnson, H. P., & Hedges, J. I. (2006). Dissolved organic carbon in ridge-axis and ridge-flank hydrothermal systems. *Geochimica et cosmochimica acta*, 70(15), 3830-3842.
- Lang, S. Q., Butterfield, D. A., Schulte, M., Kelley, D. S., & Lilley, M. D. (2010). Elevated concentrations of formate, acetate and dissolved organic carbon found at the Lost City hydrothermal field. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(3), 941-952.
- Lara, R. J., Hubberten, U., & Kattner, G. (1993). Contribution of humic substances to the dissolved nitrogen pool in the Greenland Sea. *Marine chemistry*, 41(4), 327-336.

- Le Gall, A. C., & van den Berg, C. M. (1993). Determination of folic acid in sea water using adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 282(3), 459-470.
- Le Moigne, F. A., Boye, M., Masson, A., Corvaisier, R., Grossteffan, E., Guéneugues, A., & Pondaven, P. (2013). Description of the biogeochemical features of the subtropical southeastern Atlantic and the Southern Ocean south of South Africa during the austral summer of the International Polar Year. *Biogeosciences*, 10(1), 281-295.
- Leal, M. F. C., & Van Den Berg, C. M. (1998). Evidence for strong copper (I) complexation by organic ligands in seawater. *Aquatic geochemistry*, 4(1), 49-75.
- Lechtenfeld, O. J., Hertkorn, N., Shen, Y., Witt, M., & Benner, R. (2015). Marine sequestration of carbon in bacterial metabolites. *Nature communications*, 6(1), 1-8.
- Lechtenfeld, O. J., Kattner, G., Flerus, R., McCallister, S. L., Schmitt-Kopplin, P., & Koch, B. P. (2014). Molecular transformation and degradation of refractory dissolved organic matter in the Atlantic and Southern Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126, 321-337.
- Lee, S., Kang, Y. C., & Fuhrman, J. A. (1995). Imperfect retention of natural bacterioplankton cells by glass fiber filters. *Marine Ecology Progress Series*, 285-290.
- Leenheer, J. A., & Croué, J. P. (2003). Peer reviewed: characterizing aquatic dissolved organic matter.
- Lefevre, D., Denis, M., Lambert, C. E., & Miquel, J. C. (1996). Is DOC the main source of organic matter remineralization in the ocean water column? *Journal of Marine Systems*, 7(2-4), 281-291.
- Lepane, V., Tönno, I., & Alliksaar, T. (2010). HPLC approach for revealing age-related changes of aquatic dissolved organic matter in sediment core. *Procedia Chemistry*, 2(1), 101-108.
- Lesec, J. (1994). Chromatographie par perméation de gel. Chromatographie d'exclusion stérique. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 2(P1465), p1465-1.
- Letscher, R. T., & Moore, J. K. (2015). Preferential remineralization of dissolved organic phosphorus and non-Redfield DOM dynamics in the global ocean: Impacts on marine productivity, nitrogen fixation, and carbon export. *Global Biogeochemical Cycles*, 29(3), 325-340.
- Levine, N. M. (2016). Putting the spotlight on organic sulfur. *Science*, 354(6311), 418-419.
- Lewin, R. A. (1956). Extracellular polysaccharides of green algae. *Canadian Journal of Microbiology*, 2(7), 665-672.
- Leyva, D., Tose, L. V., Porter, J., Wolff, J., Jaffé, R., & Fernandez-Lima, F. (2019). Understanding the structural complexity of dissolved organic matter: isomeric diversity. *Faraday discussions*, 218, 431-440.
- Li, W. T., Chen, S. Y., Xu, Z. X., Li, Y., Shuang, C. D., & Li, A. M. (2014). Characterization of dissolved organic matter in municipal wastewater using fluorescence PARAFAC analysis and chromatography multi-excitation/emission scan: a comparative study. *Environmental science & technology*, 48(5), 2603-2609.
- Li, Z., Clarke, A. J., & Beveridge, T. J. (1998). Gram-negative bacteria produce membrane vesicles which are capable of killing other bacteria. *Journal of bacteriology*, 180(20), 5478-5483.
- Li, L., Fang, Z., He, C., & Shi, Q. (2019). Separation and characterization of marine dissolved organic matter (DOM) by combination of Fe (OH) 3 co-precipitation and solid phase extraction followed by ESI FT-ICR MS. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 411(10), 2201-2208.
- Lindroth, P. and K. Mopper (1979). High performance liquid chromatographic determination of subpicomole amounts of amino acids by precolumn fluorescence derivatization with σ -phthalaldehyde. *Anal. Chem.*, 51, 1667-1674.
- Lis, H., Shaked, Y., Kranzler, C., Keren, N., & Morel, F. M. (2015). Iron bioavailability to phytoplankton: an empirical approach. *The ISME journal*, 9(4), 1003-1013.
- Liu, X., & Millero, F. J. (2002). The solubility of iron in seawater. *Marine Chemistry*, 77(1), 43-54.

- Liu, Z., Sleighter, R. L., Zhong, J., & Hatcher, P. G. (2011). The chemical changes of DOM from black waters to coastal marine waters by HPLC combined with ultrahigh resolution mass spectrometry. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 92(2), 205-216.
- Liu, S., Zhu, Y., Liu, L., He, Z., Giesy, J. P., Bai, Y., ... & Wu, F. (2018). Cation-induced coagulation of aquatic plant-derived dissolved organic matter: Investigation by EEM-PARAFAC and FT-IR spectroscopy. *Environmental pollution*, 234, 726-734.
- Locarnini, M. M., Mishonov, A. V., Baranova, O. K., Boyer, T. P., Zweng, M. M., Garcia, H. E., ... & Smolyar, I. (2018). World ocean atlas 2018, volume 1: Temperature.
- Lønborg, C., Álvarez-Salgado, X. A., Davidson, K., & Miller, A. E. (2009). Production of bioavailable and refractory dissolved organic matter by coastal heterotrophic microbial populations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 82(4), 682-688.
- Lønborg, C., Doyle, J., Furnas, M., Menendez, P., Benthuyssen, J. A., & Carreira, C. (2017). Seasonal organic matter dynamics in the Great Barrier Reef lagoon: Contribution of carbohydrates and proteins. *Continental Shelf Research*, 138, 95-105.
- Longnecker, K., Oswald, L., Kido Soule, M. C., Cutter, G. A., & Kujawinski, E. B. (2020). Organic sulfur: A spatially variable and understudied component of marine organic matter. *Limnology and Oceanography Letters*, 5(4), 305-312.
- Longnecker, K., Sievert, S. M., Sylva, S. P., Seewald, J. S., & Kujawinski, E. B. (2018). Dissolved organic carbon compounds in deep-sea hydrothermal vent fluids from the East Pacific Rise at 9° 50' N. *Organic Geochemistry*, 125, 41-49.
- Lough, A. J. M., Homoky, W. B., Connelly, D. P., Comer-Warner, S. A., Nakamura, K., Abyaneh, M. K., ... & Mills, R. A. (2019). Soluble iron conservation and colloidal iron dynamics in a hydrothermal plume. *Chemical Geology*, 511, 225-237.
- Lupton, J. (1998). Hydrothermal helium plumes in the Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 103(C8), 15853-15868.
- Luther III, G. W., Mullaugh, K. M., Hauser, E. J., Rader, K. J., & Di Toro, D. M. (2021). Determination of ambient dissolved metal ligand complexation parameters via kinetics and pseudo-voltammetry experiments. *Marine Chemistry*, 234, 103998.
- Macdonald, A. M. (1998). The global ocean circulation: A hydrographic estimate and regional analysis. *Progress in Oceanography*, 41(3), 281-382.
- Mahanta, N., Szantai-Kis, D. M., Petersson, E. J., & Mitchell, D. A. (2019). Biosynthesis and chemical applications of thioamides. *ACS chemical biology*, 14(2), 142-163.
- Mahmood, A., Abualhaija, M. M., van den Berg, C. M., & Sander, S. G. (2015). Organic speciation of dissolved iron in estuarine and coastal waters at multiple analytical windows. *Marine Chemistry*, 177, 706-719.
- Maie, N., Parish, K. J., Watanabe, A., Knicker, H., Benner, R., Abe, T., Kaiser, K., and Jaffe', R. (2006b). Chemical characteristics of dissolved organic nitrogen in an oligotrophic subtropical coastal ecosystem. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4491-4506.
- Maie, N., Scully, N. M., Pisani, O., & Jaffé, R. (2007). Composition of a protein-like fluorophore of dissolved organic matter in coastal wetland and estuarine ecosystems. *Water research*, 41(3), 563-570.
- Maillard, L. C. (1912). Action des acides aminés sur les sucres ; formation des mélanoidines par voie methodique. *Comptes R. Acad. Sci.(Paris)*, 154, 66-68.
- Manahan, D. T., & Richardson, K. (1983). Competition studies on the uptake of dissolved organic nutrients by bivalve larvae (*Mytilus edulis*) and marine bacteria. *Marine biology*, 75(2-3), 241-247.

- Mannino, A., & Harvey, H. R. (2000). Biochemical composition of particles and dissolved organic matter along an estuarine gradient: Sources and implications for DOM reactivity. *Limnology and Oceanography*, 45(4), 775-788.
- Mantas, V. M., Pereira, A. J. S. C., & Morais, P. V. (2011). Plumes of discolored water of volcanic origin and possible implications for algal communities. The case of the Home Reef eruption of 2006 (Tonga, Southwest Pacific Ocean). *Remote Sensing of Environment*, 115(6), 1341-1352.
- Mantoura, R. F. C., & Woodward, E. M. S. (1983). Conservative behaviour of riverine dissolved organic carbon in the Severn Estuary: chemical and geochemical implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(7), 1293-1309.
- Mao, J., Kong, X., Schmidt-Rohr, K., Pignatello, J. J., & Perdue, E. M. (2012). Advanced solid-state NMR characterization of marine dissolved organic matter isolated using the coupled reverse osmosis/electrodialysis method. *Environmental science & technology*, 46(11), 5806-5814.
- Marchant, H. J., & Scott, F. J. (1993). Uptake of sub-micrometre particles and dissolved organic material by Antarctic choanoflagellates. *Marine Ecology-Progress Series*, 92, 59-59.
- Marie, L. (2016). Composition, transfert et dynamique de la matière organique dissoute (MOD) dans les eaux fluviales et estuariennes: impact des activités agricoles (Doctoral dissertation, Université de Bretagne occidentale-Brest).
- Marie, L., Pernet-Coudrier, B., Waeles, M., & Riso, R. (2017). Seasonal variation and mixing behaviour of glutathione, thioacetamide and fulvic acids in a temperate macrotidal estuary (Aulne, NW France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 184, 177-190.
- Martin, J. H., & Fitzwater, S. E. (1988). Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. *Nature*, 331(6154), 341-343.
- Matallana-Surget, S., Villette, C., Intertaglia, L., Joux, F., Bourrain, M., & Lebaron, P. (2012). Response to UVB radiation and oxidative stress of marine bacteria isolated from South Pacific Ocean and Mediterranean Sea. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 117, 254-261.
- Mawhinney, D. B., Rosario-Ortiz, F. L., Baik, S., Vanderford, B. J., & Snyder, S. A. (2009). Characterization of fulvic acids by liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216(9), 1319-1324.
- Mawji, E., Gledhill, M., Milton, J. A., Zubkov, M. V., Thompson, A., Wolff, G. A., & Achterberg, E. P. (2011). Production of siderophore type chelates in Atlantic Ocean waters enriched with different carbon and nitrogen sources. *Marine Chemistry*, 124(1-4), 90-99.
- Martin, J. H., & Fitzwater, S. E. (1988). Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. *Nature*, 331(6154), 341-343.
- McCarthy, M. D., Beaupré, S. R., Walker, B. D., Voparil, I., Guilderson, T. P., & Druffel, E. R. (2011). Chemosynthetic origin of 14 C-depleted dissolved organic matter in a ridge-flank hydrothermal system. *Nature Geoscience*, 4(1), 32-36.
- McCarthy John, F, Kenneth R Czerwinski, William E Sanford, Philip M Jardine, J. Daniel Marsh, Mobilization of transuranic radionuclides from disposal trenches by natural organic matter, *Journal of Contaminant Hydrology*, Volume 30, Issues 1&2, 1998, Pages 49-77, ISSN 0169-7722.
- McCartney, M. S. (1977). Subantarctic Mode Water. In *A Voyage of Discovery, Deep Sea Research*, 24, 103-119.
- McDermott, J. M., Seewald, J. S., German, C. R., & Sylva, S. P. (2015). Pathways for abiotic organic synthesis at submarine hydrothermal fields. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(25), 7668-7672.
- McKnight, D. M., Boyer, E. W., Westerhoff, P. K., Doran, P. T., Kulbe, T., & Andersen, D. T. (2001). Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography*, 46(1), 38-48.

- McLean, C., Boiteau, R., Bundy, R., Gauglitz, J., & Repeta, D. (2016). Production and Isolation of Amphibactin siderophores in Iron-stressed cultures of the marine bacteria *Vibrio* spp. In *American Geophysical Union, Ocean Sciences Meeting 2016*, abstract# CT44B-0236.
- Mecozzi, M., Pietroletti, M., & Conti, M. E. (2008). The complex mechanisms of marine mucilage formation by spectroscopic investigation of the structural characteristics of natural and synthetic mucilage samples. *Marine Chemistry*, 112(1-2), 38-52.
- Meiwes, J., Fiedler, H. P., Zähler, H., Konetschny-Rapp, S., & Jung, G. (1990). Production of desferrioxamine E and new analogues by directed fermentation and feeding fermentation. *Applied microbiology and biotechnology*, 32(5), 505-510.
- Mentges, A., Feenders, C., Seibt, M., Blasius, B., & Dittmar, T. (2017). Functional molecular diversity of marine dissolved organic matter is reduced during degradation. *Frontiers in Marine Science*, 4, 194.
- Menzel, D. W., & Vaccaro, R. F. (1964). The measurement of dissolved organic and particulate carbon in seawater 1. *Limnology and Oceanography*, 9(1), 138-142.
- Mertens, J., & Massart, D. L. (1971). Determination of nitrate ion in marine biotopes with high nitrate content by ultraviolet spectrophotometry. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 80(1-2), 151-158.
- Meskhidze, N., Völker, C., Al-Abadleh, H. A., Barbeau, K., Bressac, M., Buck, C., ... & Ye, Y. (2019). Perspective on identifying and characterizing the processes controlling iron speciation and residence time at the atmosphere-ocean interface. *Marine Chemistry*, 217, 103704.
- Meunier, L., Laubscher, H., Hug, S. J., & Sulzberger, B. (2005). Effects of size and origin of natural dissolved organic matter compounds on the redox cycling of iron in sunlit surface waters. *Aquatic Sciences*, 67(3), 292-307.
- Meyers-Schulte, K. J., & Hedges, J. I. (1986). Molecular evidence for a terrestrial component of organic matter dissolved in ocean water. *Nature*, 321(6065), 61.
- Miller, W. L., & Moran, M. A. (1997). Interaction of photochemical and microbial processes in the degradation of refractory dissolved organic matter from a coastal marine environment. *Limnology and Oceanography*, 42(6), 1317-1324.
- Miller, W. L., & Zepp, R. G. (1995). Photochemical production of dissolved inorganic carbon from terrestrial organic matter: Significance to the oceanic organic carbon cycle. *Geophysical Research Letters*, 22(4), 417-420.
- Mills, G. L., & Quinn, J. G. (1981). Isolation of dissolved organic matter and copper-organic complexes from estuarine waters using reverse-phase liquid chromatography. *Marine Chemistry*, 10(2), 93-102.
- Mills, M. M., Ridame, C., Davey, M., La Roche, J., & Geider, R. J. (2004). Iron and phosphorus co-limit nitrogen fixation in the eastern tropical North Atlantic. *Nature*, 429(6989), 292-294.
- Minor, E. C., Swenson, M. M., Mattson, B. M., & Oyler, A. R. (2014). Structural characterization of dissolved organic matter: a review of current techniques for isolation and analysis. *Environmental science: processes & impacts*, 16(9), 2064-2079.
- Miranda, M. L., Osterholz, H., Giebel, H. A., Bruhnke, P., Dittmar, T., & Zielinski, O. (2020). Impact of UV radiation on DOM transformation on molecular level using FT-ICR-MS and PARAFAC. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118027.
- Møller, E. F., Thor, P., & Nielsen, T. G. (2003). Production of DOC by *Calanus finmarchicus*, *C. glacialis* and *C. hyperboreus* through sloppy feeding and leakage from fecal pellets. *Marine Ecology Progress Series*, 262, 185-191.
- Monterroso-Marco, B., & López-Ruiz, B. (2003). pH effect on cysteine and cystine behaviour at hanging mercury drop electrode. *Talanta*, 61(5), 733-741.
- Moore, R. M., Burton, J. D., Williams, P. L., & Young, M. L. (1979). The behaviour of dissolved organic material, iron and manganese in estuarine mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(6), 919-926.

- Moore, C. M., Mills, M. M., Arrigo, K. R., Berman-Frank, I., Bopp, L., Boyd, P. W., ... & Jickells, T. D. (2013). Processes and patterns of oceanic nutrient limitation. *Nature Geoscience*, 6(9), 701.
- Mopper, K., & Kieber, D. J. (2002). Photochemistry and the cycling of carbon, sulfur, nitrogen and phosphorus. In *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter* (Vol. 455). San Diego, CA: Academic Press.
- Mopper, K., Kieber, D. J., & Stubbins, A. (2015). Marine photochemistry of organic matter: processes and impacts. In *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter* (pp. 389-450). Academic Press.
- Mopper, K., X. Zhou, R. J. Kieber, D. J. Kieber, R. J. Sikorski and R. D. Jones (1991). Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle. *Nature*, 353, 60–62.
- Moran, M. A., & Zepp, R. G. (1997). Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 42(6), 1307-1316.
- Moran, M. A., & Zepp, R. G. (2000). UV radiation effects on microbes and microbial processes. *Microbial ecology of the oceans*, 201-228.
- Morel, F. M., & Price, N. M. (2003). The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans. *Science*, 300(5621), 944-947.
- Morelli, E., & Scarano, G. (2004). Copper-induced changes of non-protein thiols and antioxidant enzymes in the marine microalga *Phaeodactylum tricornutum*. *Plant Science*, 167(2), 289-296.
- Mori, S., & Barth, H. G. (2013). *Size exclusion chromatography*. Springer Science & Business Media.
- Morris, J. J., Rose, A. L., & Lu, Z. (2022). Reactive oxygen species in the world ocean and their impacts on marine ecosystems. *Redox Biology*, 102285.
- Morris, R. M., Vergin, K. L., Cho, J. C., Rappé, M. S., Carlson, C. A., & Giovannoni, S. J. (2005). Temporal and spatial response of bacterioplankton lineages to annual convective overturn at the Bermuda Atlantic Time-series Study site. *Limnology and Oceanography*, 50(5), 1687-1696.
- Mounier, S., Patel, N., Quilici, L., Benaim, J. Y., & Benamou, C. (1999). Fluorescence 3D de la matière organique dissoute du fleuve amazone: (Three-dimensional fluorescence of the dissolved organic carbon in the Amazon river). *Water Research*, 33(6), 1523-1533.
- Mounier, S., Zhao, H., Garnier, C., & Redon, R. (2011). Copper complexing properties of dissolved organic matter: PARAFAC treatment of fluorescence quenching. *Biogeochemistry*, 106(1), 107-116.
- Mühlenbruch, M., Grossart, H. P., Eigemann, F., & Voss, M. (2018). Mini-review: Phytoplankton-derived polysaccharides in the marine environment and their interactions with heterotrophic bacteria. *Environmental microbiology*, 20(8), 2671-2685.
- Muller, F. L., & Cuscov, M. (2017). Alteration of the copper-binding capacity of iron-rich humic colloids during transport from peatland to marine waters. *Environmental science & technology*, 51(6), 3214-3222.
- Muller, F. L. (2018). Exploring the potential role of terrestrially derived humic substances in the marine biogeochemistry of iron. *Frontiers in Earth Science*, 6, 159.
- Muller, F. L., & Tankéré-Muller, S. P. (2012). Seasonal variations in surface water chemistry at disturbed and pristine peatland sites in the Flow Country of northern Scotland. *Science of the total environment*, 435, 351-362.
- Murphy, K. R., Stedmon, C. A., Waite, T. D., & Ruiz, G. M. (2008). Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry*, 108(1-2), 40-58.
- Murray, K. S., Newman, P. J., Gatehouse, B. M., & Taylor, D. (1978). Structure, absolute configuration and electrochemical properties of Tris (N-methylformothiohydroxamate) iron (III), an antibacterial metal chelate and potential iron siderochrome. *Australian Journal of Chemistry*, 31(5), 983-992.

- Myklestad, S. M. (2000). Dissolved organic carbon from phytoplankton. In *Marine chemistry* (pp. 111-148). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Nagai, T., Imai, A., Matsushige, K., Yokoi, K., & Fukushima, T. (2007). Dissolved iron and its speciation in a shallow eutrophic lake and its inflowing rivers. *Water research*, 41(4), 775-784.
- Nagata, T. (2000). Production mechanisms of dissolved organic matter. *Microbial ecology of the oceans*.
- Nagata, T., Fukuda, H., Fukuda, R., & Koike, I. (2000). Bacterioplankton distribution and production in deep Pacific waters: Large-scale geographic variations and possible coupling with sinking particle fluxes. *Limnology and Oceanography*, 45(2), 426-435.
- Nakane, M., Ajioka, T., & Yamashita, Y. (2017). Distribution and sources of dissolved black carbon in surface waters of the Chukchi Sea, Bering Sea, and the North Pacific Ocean. *Frontiers in earth science*, 5, 34.
- Nebbioso, A., & Piccolo, A. (2013). Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): a critical review. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 405(1), 109-124.
- Neilen, A. D., Carroll, A. R., Hawker, D. W., O'Brien, K. R., & Burford, M. A. (2019). Effects of photochemical and microbiological changes in terrestrial dissolved organic matter on its chemical characteristics and phytotoxicity towards cyanobacteria. *Science of the Total Environment*, 695, 133901.
- Nelson, N. B., Carlson, C. A., & Steinberg, D. K. (2004). Production of chromophoric dissolved organic matter by Sargasso Sea microbes. *Marine Chemistry*, 89(1-4), 273-287.
- Nelson, N. B., & Siegel, D. A. (2013). The global distribution and dynamics of chromophoric dissolved organic matter. *Annual review of marine science*, 5, 447-476.
- Nelson, N. B., Siegel, D. A., & Michaels, A. F. (1998). Seasonal dynamics of colored dissolved material in the Sargasso Sea. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 45(6), 931-957.
- Nelson, C. E., & Wear, E. K. (2014). Microbial diversity and the lability of dissolved organic carbon. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(20), 7166-7167.
- Nishioka, J., Takeda, S., Wong, C. S., & Johnson, W. K. (2001). Size-fractionated iron concentrations in the northeast Pacific Ocean: distribution of soluble and small colloidal iron. *Marine Chemistry*, 74(2-3), 157-179.
- Nixon, S. W. (1981). Remineralization and nutrient cycling in coastal marine ecosystems. In *Estuaries and nutrients* (pp. 111-138). Humana Press.
- Núñez-Pons, L., Avila, C., Romano, G., Verde, C., & Giordano, D. (2018). UV-protective compounds in marine organisms from the Southern Ocean. *Marine drugs*, 16(9), 336.
- Obernosterer, I., & Herndl, G. J. (2000). Differences in the optical and biological reactivity of the humic and nonhumic dissolved organic carbon component in two contrasting coastal marine environments. *Limnology and Oceanography*, 45(5), 1120-1129.
- Ogawa, H., R. Fukuda and I. Koike (1999). Vertical distribution of dissolved organic carbon and nitrogen in the Southern Ocean. *Deep-Sea Res. I*, 46, 1809-1826.
- Ogawa, H. and N. Ogura (1992). Comparison of two methods for measuring dissolved organic carbon in sea water. *Nature*, 356, 696-698.
- Ogawa, H., & Tanoue, E. (2003). Dissolved organic matter in oceanic waters. *Journal of Oceanography*, 59(2), 129-147.
- Ohno, T., Fernandez, I. J., Hiradate, S., & Sherman, J. F. (2007). Effects of soil acidification and forest type on water soluble soil organic matter properties. *Geoderma*, 140(1-2), 176-187.
- Opsahl, S., & Benner, R. (1997). Distribution and cycling of terrigenous dissolved organic matter in the ocean. *Nature*, 386(6624), 480.

- Opsahl, S., & Benner, R. (1998). Photochemical reactivity of dissolved lignin in river and ocean waters. *Limnology and Oceanography*, 43(6), 1297-1304.
- Orsi, A. H., Johnson, G. C., & Bullister, J. L. (1999). Circulation, mixing, and production of Antarctic Bottom Water. *Progress in Oceanography*, 43(1), 55-109.
- Orsi, A. H., Smethie Jr, W. M., & Bullister, J. L. (2002). On the total input of Antarctic waters to the deep ocean: A preliminary estimate from chlorofluorocarbon measurements. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 107(C8), 31-1.
- Ortega-Retuerta, E., Pulido-Villena, E., & Reche, I. (2007). Effects of dissolved organic matter photoproducts and mineral nutrient supply on bacterial growth in Mediterranean inland waters. *Microbial ecology*, 54(1), 161-169.
- Osburn, C. L., Boyd, T. J., Montgomery, M. T., Bianchi, T. S., Coffin, R. B., & Paerl, H. W. (2016). Optical proxies for terrestrial dissolved organic matter in estuaries and coastal waters. *Frontiers in Marine Science*, 2, 127.
- Osterholz, H., Kilgour, D. P., Storey, D. S., Lavik, G., Ferdelman, T. G., Niggemann, J., & Dittmar, T. (2021). Accumulation of DOC in the South Pacific subtropical gyre from a molecular perspective. *Marine Chemistry*, 231, 103955.
- Osterholz, H., Niggemann, J., Giebel, H. A., Simon, M., & Dittmar, T. (2015). Inefficient microbial production of refractory dissolved organic matter in the ocean. *Nature communications*, 6, 7422.
- Otake, T., Hatano, G., Cutler, A., & Mehler, J. (1993). Mora or syllable? Speech segmentation in Japanese. *Journal of memory and language*, 32, 258-278.
- Ouverney, C. C., & Fuhrman, J. A. (2000). Marine planktonic archaea take up amino acids. *Appl. Environ. Microbiol.*, 66(11), 4829-4833.
- Owens, S. A., Pike, S., & Buesseler, K. O. (2015). Thorium-234 as a tracer of particle dynamics and upper ocean export in the Atlantic Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 116, 42-59.
- Painter, S. C., Lapworth, D. J., Woodward, E. M. S., Kroeger, S., Evans, C. D., Mayor, D. J., & Sanders, R. J. (2018). Terrestrial dissolved organic matter distribution in the North Sea. *Science of the Total Environment*, 630, 630-647.
- Pakulski, J. D. and R. Benner (1992). An improved method for the hydrolysis and MBTH analysis of dissolved and particulate carbohydrates in seawater. *Mar. Chem.*, 40, 143– 160.
- Para, J., Coble, P. G., Charrière, B., Tedetti, M., Fontana, C., & Sempere, R. (2010). Fluorescence and absorption properties of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in coastal surface waters of the northwestern Mediterranean Sea, influence of the Rhône River. *Biogeosciences*, 7(12), 4083-4103.
- Parlanti, E., Morin, B., & Vacher, L. (2002). Combined 3D-spectrofluorometry, high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis for the characterization of dissolved organic matter in natural waters. *Organic geochemistry*, 33(3), 221-236.
- Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L., & Lamotte, M. (2000). Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic geochemistry*, 31(12), 1765-1781.
- Parsons, T. R. (1963). Suspended organic matter in sea water. *Progress in oceanography*, 1, 205-239.
- Patriarca, C., Bergquist, J., Sjöberg, P. J., Tranvik, L., & Hawkes, J. A. (2018). Online HPLC-ESI-HRMS method for the analysis and comparison of different dissolved organic matter samples. *Environmental science & technology*, 52(4), 2091-2099.
- Paytan, A., Cade-Menun, B. J., McLaughlin, K., & Faul, K. L. (2003). Selective phosphorus regeneration of sinking marine particles: evidence from ³¹P-NMR. *Marine chemistry*, 82(1-2), 55-70.
- Paytan, A., & McLaughlin, K. (2007). The oceanic phosphorus cycle. *Chemical reviews*, 107(2), 563-576.

- Peltzer, E. T. and N. A. Hayward (1996). Spatial distribution and temporal variability of total organic carbon along 140°W in the equatorial Pacific Ocean in 1992. *Deep-Sea Res. II*, 43, 1155–1180.
- Pena, L. D., Goldstein, S. L., Hemming, S. R., Jones, K. M., Calvo, E., Pelejero, C., & Cacho, I. (2013). Rapid changes in meridional advection of Southern Ocean intermediate waters to the tropical Pacific during the last 30 kyr. *Earth and Planetary Science Letters*, 368, 20-32.
- Penru, Y., Simon, F. X., Guastalli, A. R., Esplugas, S., Llorens, J., & Baig, S. (2013). Characterization of natural organic matter from Mediterranean coastal seawater. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 62(1), 42-51.
- Perdue, E. M., & Ritchie, J. D. (2003). Dissolved organic matter in freshwaters. *Treatise on geochemistry*, 5, 605.
- Pérez-Ruiz, T., Martínez-Lozano, C., Tomás, V., & Casajús, R. (1995). Flow injection fluorimetric determination of thiourea. *Talanta*, 42(3), 391-394.
- Pernet-Coudrier, B., Waeles, M., Filella, M., Quentel, F., & Riso, R. D. (2013). Simple and simultaneous determination of glutathione, thioacetamide and refractory organic matter in natural waters by DP-CSV. *Science of the total environment*, 463, 997-1005.
- Peters, B. D., Jenkins, W. J., Swift, J. H., German, C. R., Moffett, J. W., Cutter, G. A., ... & Casciotti, K. L. (2018). Water mass analysis of the 2013 US GEOTRACES eastern Pacific zonal transect (GP16). *Marine Chemistry*, 201, 6-19.
- Petras, D., Koester, I., Da Silva, R., Stephens, B. M., Haas, A. F., Nelson, C. E., ... & Dorrestein, P. C. (2017). High-resolution liquid chromatography tandem mass spectrometry enables large scale molecular characterization of dissolved organic matter. *Frontiers in Marine Science*, 4, 405.
- Peuravuori, J., Bursakova, P., & Pihlaja, K. (2007). ESI-MS analyses of lake dissolved organic matter in light of supramolecular assembly. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 389(5), 1559-1568.
- Picard, G. L., & Felbeck Jr, G. T. (1976). The complexation of iron by marine humic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(11), 1347-1350.
- Piccolo, A. (2001). The supramolecular structure of humic substances. *Soil science*, 166(11), 810-832.
- Piccolo, A., & Conte, P. (1998). Advances in nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopies of soil organic particles.
- Picton, L., Le Cerf, D. (2017). Chromatographie d'exclusion stérique multi-détection. Détermination des grandeurs macromoléculaires. *L'actualité Chimique* n° 422-423.
- Pitta, E., Zeri, C., Tzortziou, M., & Rijkenberg, M. J. (2019). Transformations of dissolved organic matter in the Marmara Sea traced by its optical signature. *Journal of Marine Systems*, 189, 1-11.
- Pohlbeln, A. M., & Dittmar, T. (2015). Novel insights into the molecular structure of non-volatile marine dissolved organic sulfur. *Marine Chemistry*, 168, 86-94.
- Pohlbeln, A. M., Gomez-Saez, G. V., Noriega-Ortega, B. E., & Dittmar, T. (2017). Experimental evidence for abiotic sulfurization of marine dissolved organic matter. *Frontiers in Marine Science*, 4, 364.
- Polyakov, A. Y., Sorkina, T. A., Goldt, A. E., Pankratov, D. A., Perminova, I. V., & Goodilin, E. A. (2013). Mössbauer spectroscopy of frozen solutions as a stepwise control tool in preparation of biocompatible humic-stabilized ferrihydrite nanoparticles. *Hyperfine Interactions*, 219(1-3), 113-120.
- Pomeroy, L. R. (1974). The ocean's food web, a changing paradigm. *Bioscience*, 24(9), 499-504.
- Poulin, B.A., Ryan, J.N., Aiken, G.R., 2014. Effects of iron on optical properties of dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 48 (17), 10098–10106.
- Pomeroy, L. R., leB. Williams, P. J., Azam, F., & Hobbie, J. E. (2007). The microbial loop. *Oceanography*, 20(2), 28-33.

- Powell, R. T., & Donat, J. R. (2001). Organic complexation and speciation of iron in the South and Equatorial Atlantic. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 48(13), 2877-2893.
- Powers, L. C., Lapham, L. L., Malkin, S. Y., Heyes, A., Schmitt-Kopplin, P., & Gonsior, M. (2021). Molecular and optical characterization reveals the preservation and sulfurization of chemically diverse porewater dissolved organic matter in oligohaline and brackish Chesapeake Bay sediments. *Organic Geochemistry*, 161, 104324.
- Prasad, M. H. K., Ganguly, D., Paneerselvam, A., Ramesh, R., & Purvaja, R. (2019). Seagrass litter decomposition: an additional nutrient source to shallow coastal waters. *Environmental monitoring and assessment*, 191(1), 5.
- Qu, T., Gao, S., Fukumori, I., Fine, R. A., & Lindstrom, E. J. (2009). Origin and pathway of equatorial ^{13}C water in the Pacific identified by a simulated passive tracer and its adjoint. *Journal of physical oceanography*, 39(8), 1836-1853.
- Quentel, F., Madec, C., Bihan, A. L., & Courtot-Coupez, J. (1986). Détermination des Substances Humiques en Milieu Marin Par Redissolution Cathodique a L'Electrode à Goutte Pendante de Mercure. *Analytical Letters*, 19(3-4), 325-344.
- Rafter, P. A., & Sigman, D. M. (2016). Spatial distribution and temporal variation of nitrate nitrogen and oxygen isotopes in the upper equatorial Pacific Ocean. *Limnology and Oceanography*, 61(1), 14-31.
- Rafter, P. A., Sigman, D. M., & Mackey, K. R. (2017). Recycled iron fuels new production in the eastern equatorial Pacific Ocean. *Nature communications*, 8(1), 1-10.
- Ras, J., Claustre, H., & Uitz, J. (2008). Spatial variability of phytoplankton pigment distributions in the Subtropical South Pacific Ocean: comparison between in situ and predicted data. *Biogeosciences*, 5(2), 353-369.
- Raymond, P. A., & Bauer, J. E. (2001). Riverine export of aged terrestrial organic matter to the North Atlantic Ocean. *Nature*, 409(6819), 497.
- Reader, H. E., & Miller, W. L. (2011). Effect of estimations of ultraviolet absorption spectra of chromophoric dissolved organic matter on the uncertainty of photochemical production calculations. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 116(C8).
- Redfield A.C. (1934). On the proportions of organic derivations in seawater and their relation to the composition of plankton. In James Johnstone Memorial Volume, eds. R.J. Daniel. University Press of Liverpool: 176–192.
- Redfield, A. C., Ketchum, B. H., & Richards, F. A. (1963). Temporal patterns of phytoplankton assemblages, size spectra and diversity during the wane of a *Phaeocystis globosa* spring bloom in hydrologically contrasted coastal waters. *The Sea*, 2, 26-77.
- Reed, R. K. (1987). Salinity characteristics and flow of the Alaska Coastal Current. *Continental Shelf Research*, 7(6), 573-576.
- Reemtsma, T., These, A., Linscheid, M., Leenheer, J., & Spitzy, A. (2008). Molecular and structural characterization of dissolved organic matter from the deep ocean by FTICR-MS, including hydrophilic nitrogenous organic molecules. *Environmental science & technology*, 42(5), 1430-1437.
- Regoli, F., & Giuliani, M. E. (2014). Oxidative pathways of chemical toxicity and oxidative stress biomarkers in marine organisms. *Marine environmental research*, 93, 106-117.
- Reid, J. L. (1965). Intermediate waters of the Pacific Ocean. *The Johns Hopkins Oceanographic Studies*.
- Reinthal, T., Van Aken, H., Veth, C., Arístegui, J., Robinson, C., Williams, P. J. L. B., ... & Herndl, G. J. (2006). Prokaryotic respiration and production in the meso-and bathypelagic realm of the eastern and western North Atlantic basin. *Limnology and Oceanography*, 51(3), 1262-1273.
- Reinthal, T., van Aken, H. M., & Herndl, G. J. (2010). Major contribution of autotrophy to microbial carbon cycling in the deep North Atlantic's interior. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 57(16), 1572-1580.

- Repeta, D. J. (2015). Chemical characterization and cycling of dissolved organic matter. In *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter* (pp. 21-63). Academic Press.
- Repeta, D. J., Quan, T. M., Aluwihare, L. I., & Accardi, A. (2002). Chemical characterization of high molecular weight dissolved organic matter in fresh and marine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(6), 955-962.
- Řezáčová, V., Conte, P., Komendová, R., Novák, F., Repková, M., & Kučerík, J. (2019). Factors influencing structural heat-induced structural relaxation of dissolved organic matter. *Ecotoxicology and environmental safety*, 167, 422-428.
- Riedel, T., & Dittmar, T. (2014). A method detection limit for the analysis of natural organic matter via Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 86(16), 8376-8382.
- Rijkenberg, M. J., Powell, C. F., Dall'Osto, M., Nielsdottir, M. C., Patey, M. D., Hill, P. G., ... & Achterberg, E. P. (2008). Changes in iron speciation following a Saharan dust event in the tropical North Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, 110(1-2), 56-67.
- Rijstenbil, J. W., Haritonidis, S., Malea, P., Seferlis, M., & Wijnholds, J. A. (1998). Thiol pools and glutathione redox ratios as possible indicators of copper toxicity in the green macroalgae *Enteromorpha* spp. from the Scheldt Estuary (SW Netherlands, Belgium) and Thermaikos Gulf (Greece, N Aegean Sea). *Hydrobiologia*, 385(1), 171-181.
- Raimbault, P., Garcia, N., & Cerutti, F. (2008). Distribution of inorganic and organic nutrients in the South Pacific Ocean— evidence for long-term accumulation of organic matter in nitrogen-depleted waters. *Biogeosciences*, 5(2), 281-298.
- Rippert, N., Max, L., Mackensen, A., Cacho, I., Povea, P., & Tiedemann, R. (2017). Alternating Influence of Northern Versus Southern-Sourced Water Masses on the Equatorial Pacific Subthermocline During the Past 240 ka. *Paleoceanography*, 32(11), 1256-1274.
- Riso, R., Mastin, M., Aschehoug, A., Davy, R., Devesa, J., Laës-Huon, A., ... & Dulaquais, G. (2021). Distribution, speciation and composition of humic substances in a macro-tidal temperate estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 255, 107360.
- Roedder, E. (1983). Geobarometry of ultramafic xenoliths from Loihi Seamount, Hawaii, on the basis of CO₂ inclusions in olivine. *Earth and Planetary Science Letters*, 66, 369-379.
- Romera-Castillo, C., Chen, M., Yamashita, Y., & Jaffé, R. (2014). Fluorescence characteristics of size-fractionated dissolved organic matter: implications for a molecular assembly based structure?. *Water research*, 55, 40-51.
- Rose, A. L., & Waite, T. D. (2003b). Kinetics of hydrolysis and precipitation of ferric iron in seawater. *Environmental science & technology*, 37(17), 3897-3903.
- Rosenberg, R., Dahl, E., Edler, L., Fyrberg, L., Granéli, E., Granéli, W., ... & Sahlsten, E. (1990). Pelagic nutrient and energy transfer during spring in the open and coastal Skagerrak. *Marine Ecology Progress Series*, 215-231.
- Rosenstock, B., Zwisler, W., & Simon, M. (2005). Bacterial consumption of humic and non-humic low and high molecular weight DOM and the effect of solar irradiation on the turnover of labile DOM in the Southern Ocean. *Microbial ecology*, 50(1), 90-101.
- Rossel, P. E., Stubbins, A., Rebling, T., Koschinsky, A., Hawkes, J. A., & Dittmar, T. (2017). Thermally altered marine dissolved organic matter in hydrothermal fluids. *Organic Geochemistry*, 110, 73-86.
- Rozan, T. F., Lassman, M. E., Ridge, D. P., & Luther, G. W. (2000). Evidence for iron, copper and zinc complexation as multinuclear sulphide clusters in oxic rivers. *Nature*, 406(6798), 879-882.
- Rudyk, O., & Eaton, P. (2014). Biochemical methods for monitoring protein thiol redox states in biological systems. *Redox biology*, 2, 803-813.
- Rue, E. L., & Bruland, K. W. (1995). Complexation of iron (III) by natural organic ligands in the Central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration/adsorptive cathodic stripping voltammetric method. *Marine chemistry*, 50(1-4), 117-138.

- 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.
- Ruhala, S. S., & Zarnetske, J. P. (2017). Using in-situ optical sensors to study dissolved organic carbon dynamics of streams and watersheds: A review. *Science of the Total Environment*, 575, 713-723.
- Ryan, J. P., Ueki, I., Chao, Y., Zhang, H., Polito, P. S., & Chavez, F. P. (2006). Western Pacific modulation of large phytoplankton blooms in the central and eastern equatorial Pacific. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 111(G2).
- Saba, G. K., Steinberg, D. K., & Bronk, D. A. (2009). Effects of diet on release of dissolved organic and inorganic nutrients by the copepod *Acartia tonsa*. *Marine Ecology Progress Series*, 386, 147-161.
- Sánchez-González, J., García-Otero, N., Moreda-Piñeiro, A., & Bermejo-Barrera, P. (2012). Multi-walled carbon nanotubes—Solid phase extraction for isolating marine dissolved organic matter before characterization by size exclusion chromatography. *Microchemical Journal*, 102, 75-82.
- Sandron, S., Rojas, A., Wilson, R., Davies, N. W., Haddad, P. R., Shellie, R. A., ... & Paull, B. (2015). Chromatographic methods for the isolation, separation and characterisation of dissolved organic matter. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17(9), 1531-1567.
- Sannigrahi, P., Ingall, E. D., & Benner, R. (2005). Cycling of dissolved and particulate organic matter at station Aloha: Insights from ¹³C NMR spectroscopy coupled with elemental, isotopic and molecular analyses. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 52(8), 1429-1444.
- Sañudo-Wilhelmy, S. A., & Flegal, A. R. (1996). Trace metal concentrations in the surf zone and in coastal waters off Baja California, Mexico. *Environmental science & technology*, 30(5), 1575-1580.
- Sarma, L., Sarmah, T., Aomoa, N., Sarma, S., Deshpande, U., Bhuyan, H., ... & Kakati, M. (2018). Size-controlled synthesis of superparamagnetic iron-oxide and iron-oxide/iron/carbon nanotube nanocomposites by supersonic plasma expansion technique. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(19), 195003.
- Sarmiento, J. L., Gruber, N., Brzezinski, M. A., & Dunne, J. P. (2004). High-latitude controls of thermocline nutrients and low latitude biological productivity. *Nature*, 427(6969), 56-60.
- Schijf, J., & Zoll, A. M. (2011). When dissolved is not truly dissolved—the importance of colloids in studies of metal sorption on organic matter. *Journal of colloid and interface science*, 361(1), 137-147.
- Schmidt, F., Elvert, M., Koch, B. P., Witt, M., & Hinrichs, K. U. (2009). Molecular characterization of dissolved organic matter in pore water of continental shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(11), 3337-3358.
- Schmitz Jr, W. J. (1996). *On the World Ocean Circulation: Volume 2 The Pacific and Indian Oceans/A Global Update* (No. WHOI-96-08). WOODS HOLE OCEANOGRAPHIC INSTITUTION MA.
- Schneider, B., Schlitzer, R., Fischer, G., & Nöthig, E. M. (2003). Depth-dependent elemental compositions of particulate organic matter (POM) in the ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(2).
- Schouten, S., De Graaf, W., Damsté, J. S. S., van Driel, G. B., & De Leeuw, J. W. (1994). Laboratory simulation of natural sulphurization: II. Reaction of multi-functionalized lipids with inorganic polysulphides at low temperatures. *Organic Geochemistry*, 22(3-5), 825-IN14.
- Schulz, K. G., Zondervan, I., Gerringa, L. J. A., Timmermans, K. R., Veldhuis, M. J. W., & Riebesell, U. (2004). Effect of trace metal availability on coccolithophorid calcification. *Nature*, 430(7000), 673-676.
- Scully, N. M., Cooper, W. J., & Tranvik, L. J. (2003). Photochemical effects on microbial activity in natural waters: the interaction of reactive oxygen species and dissolved organic matter. *FEMS microbiology ecology*, 46(3), 353-357.

- Scully, N. M., Maie, N., Dailey, S. K., Boyer, J. N., Jones, R. D., & Jaffé, R. (2004). Early diagenesis of plant-derived dissolved organic matter along a wetland, mangrove, estuary ecotone. *Limnology and oceanography*, 49(5), 1667-1678.
- Senesi, N., D'orazio, V., & Ricca, G. (2003). Humic acids in the first generation of EUROSOLS. *Geoderma*, 116(3-4), 325-344.
- Sharp, J. H. (1973). Total organic carbon in seawater—comparison of measurements using persulfate oxidation and high temperature combustion. *Marine Chemistry*, 1(3), 211-229.
- Sharp, J. H., R. Benner, L. Bennett, C. A. Carlson, S. E. Fitzwater, E. T. Peltzer and L. M. Tupas (1995). Analyses of dissolved organic carbon in seawater: the JGOFS EqPac methods comparison. *Mar. Chem.*, 48, 91–108.
- Shcherbina, A. Y., Talley, L. D., & Rudnick, D. L. (2003). Direct observations of North Pacific ventilation: Brine rejection in the Okhotsk Sea. *Science*, 302(5652), 1952-1955.
- Shen, Y., & Benner, R. (2018). Mixing it up in the ocean carbon cycle and the removal of refractory dissolved organic carbon. *Scientific reports*, 8(1), 1-9.
- Shen, Y., & Benner, R. (2020). Molecular properties are a primary control on the microbial utilization of dissolved organic matter in the ocean. *Limnology and Oceanography*, 65(5), 1061-1071.
- Sherr, E., & Sherr, B. (1988). Role of microbes in pelagic food webs: a revised concept. *Limnology and Oceanography*, 33(5), 1225-1227.
- Sherr, E. B., & Sherr, B. F. (2002). Significance of predation by protists in aquatic microbial food webs. *Antonie van Leeuwenhoek*, 81(1-4), 293-308.
- Sholkovitz, E. R., Boyle, E. A., & Price, N. B. (1978). The removal of dissolved humic acids and iron during estuarine mixing. *Earth and Planetary Science Letters*, 40(1), 130-136.
- Sholkovitz, E. R., & Copland, D. (1981). The coagulation, solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co and humic acids in a river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(2), 181-189.
- Siegel, D. A., Maritorena, S., Nelson, N. B., Behrenfeld, M. J., & McClain, C. R. (2005a). Colored dissolved organic matter and its influence on the satellite-based characterization of the ocean biosphere. *Geophysical Research Letters*, 32(20).
- Siegel, D. A., Maritorena, S., Nelson, N. B., & Behrenfeld, M. J. (2005b). Independence and interdependencies among global ocean color properties: Reassessing the bio-optical assumption. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 110(C7).
- Siegenthaler, U., & Sarmiento, J. L. (1993). Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature*, 365(6442), 119.
- Simon, M., Grossart, H. P., Schweitzer, B., & Ploug, H. (2002). Microbial ecology of organic aggregates in aquatic ecosystems. *Aquatic microbial ecology*, 28(2), 175-211.
- Simon, C., Roth, V. N., Dittmar, T., & Gleixner, G. (2017, April). Reading the molecular signature of ecosystems in dissolved organic matter. In *EGU General Assembly Conference Abstracts* (Vol. 19, p. 17075).
- Simpson, F. B., & Neilands, J. B. (1976). Siderochromes in cyanophyceae: Isolation and characterization of schizokinen from *Anabaena* sp. 1. *Journal of phycology*, 12(1), 44-48.
- Singh, S., D'Sa, E. J., & Swenson, E. M. (2010). Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) variability in Barataria Basin using excitation–emission matrix (EEM) fluorescence and parallel factor analysis (PARAFAC). *Science of the total environment*, 408(16), 3211-3222.
- Skoog, A. & R. Benner. (1997). Aldoses in various size fractions tions of marine organic matter: Implications for carbon cycling. *Limnol. Oceanogr.*, 42, 1803–1813.
- Slagter, H. A., Reader, H. E., Rijkenberg, M. J. A., Van Der Loeff, M. R., De Baar, H. J. W., & Gerringa, L. J. A. (2017). Organic Fe speciation in the Eurasian Basins of the Arctic Ocean and its relation to terrestrial DOM. *Marine Chemistry*, 197, 11-25.

- Sleighter, R. L., McKee, G. A., & Hatcher, P. G. (2009). Direct Fourier transform mass spectral analysis of natural waters with low dissolved organic matter. *Organic Geochemistry*, 40(1), 119-125.
- Šmejkalová, D., & Piccolo, A. (2008). Aggregation and disaggregation of humic supramolecular assemblies by NMR diffusion ordered spectroscopy (DOSY-NMR). *Environmental science & technology*, 42(3), 699-706.
- Smith, R. C., Prezelin, B. B., Baker, K. E. A., Bidigare, R. R., Boucher, N. P., Coley, T., ... & Menzies, D. (1992a). Ozone depletion: ultraviolet radiation and phytoplankton biology in Antarctic waters. *Science*, 255(5047), 952-959.
- Smith, D. C., Simon, M., Alldredge, A. L., & Azam, F. (1992b). Intense hydrolytic enzyme activity on marine aggregates and implications for rapid particle dissolution. *Nature*, 359(6391), 139.
- Smith, D. C., Steward, G. F., Long, R. A., & Azam, F. (1995). Bacterial mediation of carbon fluxes during a diatom bloom in a mesocosm. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 42(1), 75-97.
- Srisomwong, M., Meksumpun, S., Kuninao, T., & Meksumpun, C. (2019). Energy Transfer in Bang-tabun Bay from the Primary Producers to Primary Consumers. *Journal of Fisheries and Environment*, 43(1), 25-32.
- Stabenho, P. J., Reed, R. K., & Schumacher, J. D. (1995). The Alaska Coastal Current: continuity of transport and forcing. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 100(C2), 2477-2485.
- Florence, T. M., & Stauber, J. L. (1986). Toxicity of copper complexes to the marine diatom *Nitzschia closterium*. *Aquatic Toxicology*, 8(1), 11-26.
- Stedmon, C. A., & Cory, R. M. (2014). Biological origins and fate of fluorescent dissolved organic matter in aquatic environments. *Aquatic organic matter fluorescence*, 278-299.
- Stedmon, C. A., & Markager, S. (2001). The optics of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Greenland Sea: An algorithm for differentiation between marine and terrestrially derived organic matter. *Limnology and Oceanography*, 46(8), 2087-2093.
- Stedmon, C. A., Markager, S., & Bro, R. (2003). Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry*, 82(3-4), 239-254.
- Stedmon, C. A., & Markager, S. (2005). Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis. *Limnology and Oceanography*, 50(2), 686-697.
- Steinberg, D. K., & Saba, G. (2008). Nitrogen consumption and metabolism in marine zooplankton. In *Nitrogen in the marine environment* (pp. 1135-1196). Elsevier Inc.
- Stemmann, L., & Boss, E. (2012). Plankton and particle size and packaging: from determining optical properties to driving the biological pump.
- Stone, K., Fenner, D., LeBlanc, D., Vaisey, B., Purcell, I., & Eliason, B. (2019). Tonga. In *World Seas: an Environmental Evaluation* (pp. 661-678). Academic Press.
- Stott, D. E., & Martin, J. P. (1990). Synthesis and degradation of natural and synthetic humic material in soils. *Humic substances in soil and crop sciences: Selected readings*, (humic substances), 37-63.
- Stramma, L., Johnson, G. C., Sprintall, J., & Mohrholz, V. (2008). Expanding oxygen-minimum zones in the tropical oceans. *science*, 320(5876), 655-658.
- Stramski, D., Boss, E., Bogucki, D., & Voss, K. J. (2004). The role of seawater constituents in light backscattering in the ocean. *Progress in Oceanography*, 61(1), 27-56.
- Straub, K. L., Kappler, A., & Schink, B. (2005). Enrichment and isolation of ferric-iron-and humic-acid-reducing bacteria. *Methods in enzymology*, 397, 58-77.
- Strom, S. L., Benner, R., Ziegler, S., & Dagg, M. J. (1997). Planktonic grazers are a potentially important source of marine dissolved organic carbon. *Limnology and Oceanography*, 42(6), 1364-1374.

- Stuermer, D. H., & Harvey, G. R. (1977). The isolation of humic substances and alcohol-soluble organic matter from seawater. *Deep Sea Research*, 24(3), 303-309.
- Sukekava, C., Downes, J., Slagter, H. A., Gerringa, L. J., & Laglera, L. M. (2018). Determination of the contribution of humic substances to iron complexation in seawater by catalytic cathodic stripping voltammetry. *Talanta*, 189, 359-364.
- Sunda, W. G. (1989). Trace metal interactions with marine phytoplankton. *Biological Oceanography*, 6(5-6), 411-442.
- Sunda, W. G., & Huntsman, S. A. (1995). Iron uptake and growth limitation in oceanic and coastal phytoplankton. *Marine chemistry*, 50(1-4), 189-206.
- Suttle, C. A., Chan, A. M., & Cottrell, M. T. (1991). Use of ultrafiltration to isolate viruses from seawater which are pathogens of marine phytoplankton. *Appl. Environ. Microbiol.*, 57(3), 721-726.
- Swan, B. K., Martinez-Garcia, M., Preston, C. M., Sczyrba, A., Woyke, T., Lamy, D., ... & Sieracki, M. E. (2011). Potential for chemolithoautotrophy among ubiquitous bacteria lineages in the dark ocean. *Science*, 333(6047), 1296-1300.
- Swan, C. M., Nelson, N. B., Siegel, D. A., & Kostadinov, T. S. (2012). The effect of surface irradiance on the absorption spectrum of chromophoric dissolved organic matter in the global ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 63, 52-64.
- Taguchi, S., & Laws, E. A. (1988). On the microparticles which pass through glass fiber filter type GF/F in coastal and open waters. *Journal of Plankton Research*, 10(5), 999-1008.
- Talley, L. D. (2011). Descriptive physical oceanography: an introduction. Academic press.
- Talley, L. D. (1993). Distribution and formation of North Pacific intermediate water. *Journal of Physical Oceanography*, 23(3), 517-537.
- Talley, L. D. (2007). *Hydrographic atlas of the world ocean circulation experiment (WOCE): Volume 2: Pacific Ocean*. Southampton: WOCE International Project Office.
- Talley, L. D., Reid, J. L., & Robbins, P. E. (2003). Data-based meridional overturning streamfunctions for the global ocean. *Journal of Climate*, 16(19), 3213-3226.
- Tang, D., Hung, C. C., Warnken, K. W., & Santschi, P. H. (2000). The distribution of biogenic thiols in surface waters of Galveston Bay. *Limnology and Oceanography*, 45(6), 1289-1297.
- Tansakul, C., Laborie, S., & Cabassud, C. (2011). Adsorption combined with ultrafiltration to remove organic matter from seawater. *Water research*, 45(19), 6362-6370.
- Tchernia, P. (1980). Descriptive regional oceanography.
- Teira, E., Reinthaler, T., Pernthaler, A., Pernthaler, J., & Herndl, G. J. (2004). Combining catalyzed reporter deposition-fluorescence in situ hybridization and microautoradiography to detect substrate utilization by bacteria and archaea in the deep ocean. *Appl. Environ. Microbiol.*, 70(7), 4411-4414.
- Teira, E., Van Aken, H., Veth, C., & Herndl, G. J. (2006). Archaeal uptake of enantiomeric amino acids in the meso-and bathypelagic waters of the North Atlantic. *Limnology and Oceanography*, 51(1), 60-69.
- Thingstad, T. F., Hagström, Å., & Rassoulzadegan, F. (1997). Accumulation of degradable DOC in surface waters: Is it caused by a malfunctioning microbial loop?. *Limnology and Oceanography*, 42(2), 398-404.
- Thornton, D. C. (2014). Dissolved organic matter (DOM) release by phytoplankton in the contemporary and future ocean. *European Journal of Phycology*, 49(1), 20-46.
- Thurman, E. M. (1985). Amount of organic carbon in natural waters. In *Organic geochemistry of natural waters* (pp. 7-65). Springer, Dordrecht.

- Tilliette, C., Taillandier, V., Bouruet-Aubertot, P., Grima, N., Maes, C., Montanes, M., ... & Guieu, C. (2022). Dissolved iron patterns impacted by shallow hydrothermal sources along a transect through the Tonga-Kermadec arc. *Global Biogeochemical Cycles*, e2022GB007363.
- Tomczak, M., & Godfrey, J. S. (2013). *Regional oceanography: an introduction*. Elsevier.
- Tranvik, L. J. (1993). Microbial transformation of labile dissolved organic matter into humic-like matter in seawater. *FEMS Microbiology Ecology*, 12(3), 177-183.
- Tranvik, L. J., Sherr, E., & Sherr, B. F. (1993). Uptake and utilization of colloidal DOM by heterotrophic flagellates in seawater.
- Trathnigg, B. (1995). Determination of MWD and chemical composition of polymers by chromatographic techniques. *Progress in polymer science*, 20(4), 615-650.
- Traving, S. J., Rowe, O., Jakobsen, N. M., Sørensen, H., Dinasquet, J., Stedmon, C. A., ... & Riemann, L. (2017). The effect of increased loads of dissolved organic matter on estuarine microbial community composition and function. *Frontiers in microbiology*, 8, 351.
- Tsuda, A., Kiyosawa, H., Kuwata, A., Mochizuki, M., Shiga, N., Saito, H., ... & Ono, T. (2005). Responses of diatoms to iron-enrichment (SEEDS) in the western subarctic Pacific, temporal and spatial comparisons. *Progress in Oceanography*, 64(2-4), 189-205.
- Tzortziou, M., Neale, P. J., Megonigal, J. P., Pow, C. L., & Butterworth, M. (2011). Spatial gradients in dissolved carbon due to tidal marsh outwelling into a Chesapeake Bay estuary. *Marine Ecology Progress Series*, 426, 41-56.
- Tzortziou, M., Zeri, C., Dimitriou, E., Ding, Y., Jaffé, R., Anagnostou, E., ... & Mentzafou, A. (2015). Colored dissolved organic matter dynamics and anthropogenic influences in a major transboundary river and its coastal wetland. *Limnology and oceanography*, 60(4), 1222-1240.
- Umiker, K. J., Morra, M. J., & Cheng, I. F. (2002). Aqueous sulfur species determination using differential pulse polarography. *Microchemical journal*, 73(3), 287-297.
- Vacher, L. (2004). Étude par fluorescence des propriétés de la matière organique dissoute dans les systèmes estuariens: cas des estuaires de la Gironde et de la Seine (Doctoral dissertation, Bordeaux 1).
- Vairavamurthy, M. A., Schoonen, M. A., Eglinton, T. I., Luther III, G. W., & Manowitz, B. (1995). Geochemical transformations of sedimentary sulfur.
- Valdes, L., & Déniz-González, I. (2015). Oceanographic and biological features in the Canary Current Large Marine Ecosystem.
- Vallino, J. J., Hopkinson, C. S., & Hobbie, J. E. (1996). Modeling bacterial utilization of dissolved organic matter: optimization replaces Monod growth kinetics. *Limnology and Oceanography*, 41(8), 1591-1609.
- van den Berg, M. G. (1989). Adsorptive cathodic stripping voltammetry of trace elements in sea water. *Analyst*, 114(12), 1527-1530.
- van den Berg, C. M. G. (1996). Evidence for organic complexation of iron in seawater. *Oceanographic Literature Review*, 3(43), 235.
- van Dongen, B. E., Schouten, S., Baas, M., Geenevasen, J. A., & Damsté, J. S. S. (2003). An experimental study of the low-temperature sulfurization of carbohydrates. *Organic Geochemistry*, 34(8), 1129-1144.
- Vasconcelos, M. T. S., Leal, M. F. C., & van den Berg, C. M. (2002). Influence of the nature of the exudates released by different marine algae on the growth, trace metal uptake and exudation of *Emiliania huxleyi* in natural seawater. *Marine Chemistry*, 77(2-3), 187-210.
- Venel, F., Nagashima, H., Rankin, A. G., Anquetil, C., Klimavicius, V., Gutmann, T., ... & Pourpoint, F. (2021). Characterization of Functional Groups in Estuarine Dissolved Organic Matter by DNP-enhanced ¹⁵N and ¹³C Solid-State NMR. *ChemPhysChem*, 22(18), 1907-1913.

- Vernonclark, R. N., Goldberg, E. D., & Bertine, K. K. (1995). Organic and inorganic characterization of marine colloids. *Chemistry and Ecology*, 11(2), 69-83.
- Vincent, D., Slawyk, G., L'Helguen, S., Sarthou, G., Gallinari, M., Seuront, L., ... & Ragueneau, O. (2007). Net and gross incorporation of nitrogen by marine copepods fed on ¹⁵N-labelled diatoms: Methodology and trophic studies. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 352(2), 295-305.
- Waeles, M., Dulaquais, G., Jolivet, A., Thébault, J., & Riso, R. D. (2013). Systematic non-conservative behavior of molybdenum in a macrotidal estuarine system (Aulne-Bay of Brest, France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 131, 310-318.
- Wagener, T., Metzl, N., Caffin, M., Fin, J., Nunige, S. H., Lefèvre, D., ... & Moutin, T. (2018). Carbonate system distribution, anthropogenic carbon and acidification in the western tropical South Pacific (OUTPACE 2015 transect).
- Wagner, S., Brandes, J., Spencer, R. G., Ma, K., Rosengard, S. Z., Moura, J. M. S., & Stubbins, A. (2019). Isotopic composition of oceanic dissolved black carbon reveals non-riverine source. *Nature communications*, 10(1), 1-8.
- Wagner, S., Schubotz, F., Kaiser, K., Hallmann, C., Waska, H., Rossel, P. E., ... & Galy, V. (2020). Soothsaying DOM: a current perspective on the future of oceanic dissolved organic carbon. *Frontiers in marine science*, 7, 341.
- Walker, B. D., Beaupre, S. R., Guilderson, T. P., Druffel, E. R. M., & McCarthy, M. D. (2011). Large-volume ultrafiltration for the study of radiocarbon signatures and size vs. age relationships in marine dissolved organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(18), 5187-5202.
- Walter, S. R. S., Jaekel, U., Osterholz, H., Fisher, A. T., Huber, J. A., Pearson, A., ... & Girguis, P. R. (2018). Microbial decomposition of marine dissolved organic matter in cool oceanic crust. *Nature Geoscience*, 11(5), 334-339.
- Wang, Z. J., Zhou, H., Zhong, G., Huo, L., Tang, Y. J., Zhang, Y., & Bian, X. (2020). Genome Mining and Biosynthesis of Primary Amine-Acylated Desferrioxamines in a Marine Gliding Bacterium. *Organic Letters*, 22(3), 939-943.
- Warton, B., Heitz, A., Allpike, B., & Kagi, R. (2008). Size-exclusion chromatography with organic carbon detection using a mass spectrometer. *Journal of Chromatography A*, 1207(1-2), 186-189.
- Wedborg, M., M. Hoppema and A. Skoog (1998). On the relation between organic and inorganic carbon in the Weddell Sea. *J. Mar. Sys.*, 17, 59-76.
- Weiss, R. F. (1970). The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. In *Deep sea research and oceanographic abstracts* (Vol. 17, No. 4, pp. 721-735). Elsevier.
- Weiss, N. (2005). Mechanisms of increased vascular oxidant stress in hyperhomocysteinemia and its impact on endothelial function. *Current drug metabolism*, 6(1), 27-36.
- Wells, M. L. (1998). Marine colloids: A neglected dimension. *Nature*, 391(6667), 530.
- Wells, M. L. (2002). Marine colloids and trace metals. *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*, 1, 367-404.
- Whitby, H., Bressac, M., Sarthou, G., Ellwood, M. J., Guieu, C., & Boyd, P. W. (2020a). Contribution of electroactive humic substances to the iron-binding ligands released during microbial remineralization of sinking particles. *Geophysical Research Letters*, 47(7), e2019GL086685.
- Whitby, H., Planquette, H., Cassar, N., Bucciarelli, E., Osburn, C. L., Janssen, D. J., ... & Sarthou, G. (2020b). A call for refining the role of humic-like substances in the oceanic iron cycle. *Scientific reports*, 10(1), 1-12.
- Whitby, H., & Van den Berg, C. M. (2015). Evidence for copper-binding humic substances in seawater. *Marine Chemistry*, 173, 282-290.
- Whitman, W. B., Coleman, D. C., & Wiebe, W. J. (1998). Prokaryotes: the unseen majority. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 95(12), 6578-6583.

- Wickramasekara, S., Hernández-Ruiz, S., Abrell, L., Arnold, R., & Chorover, J. (2012). Natural dissolved organic matter affects electrospray ionization during analysis of emerging contaminants by mass spectrometry. *Analytica chimica acta*, 717, 77-84.
- Wiebinga, C. J. and H. J. W. de Baar (1998). Determination of the distribution of dissolved organic carbon in the Indian sector of the Southern Ocean. *Mar. Chem.*, 61, 185–201.
- Wilhelm, S. W., & Suttle, C. A. (1999). Viruses and nutrient cycles in the sea: viruses play critical roles in the structure and function of aquatic food webs. *Bioscience*, 49(10), 781-788.
- Wilhelm, S. W., & Trick, C. G. (1994). Iron-limited growth of cyanobacteria: multiple siderophore production is a common response. *Limnology and Oceanography*, 39(8), 1979-1984.
- Williams, P. (1990). The importance of losses during microbial losses: commentary on the physiology, measurement and ecology of the release of dissolved organic material. *Mar. Micro. Food Webs* 4, 175-206.
- Williams, P. M. and E. R. M. Druffel (1987). Radiocarbon in dissolved organic matter in the central North Pacific Ocean. *Nature*, 330, 246–248.
- Winn, C. D., Campbell, L., Christian, J. R., Letelier, R. M., Hebel, D. V., Dore, J. E., ... & Karl, D. M. (1995). Seasonal variability in the phytoplankton community of the North Pacific Subtropical Gyre. *Global Biogeochemical Cycles*, 9(4), 605-620.
- Witter, A. E., Lewis, B. L., & Luther III, G. W. (2000). Iron speciation in the Arabian Sea. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 47(7-8), 1517-1539.
- Wong, H., Mok, K. M., & Fan, X. J. (2007). Natural organic matter and formation of trihalomethanes in two water treatment processes. *Desalination*, 210(1-3), 44-51.
- Wood, A. M., & Van Valen, L. M. (1990). Paradox lost? On the release of energy-rich compounds by phytoplankton.
- Woods, G. C., Simpson, M. J., & Simpson, A. J. (2012). Oxidized sterols as a significant component of dissolved organic matter: Evidence from 2D HPLC in combination with 2D and 3D NMR spectroscopy. *Water research*, 46(10), 3398-3408.
- Woods, G. C., Simpson, M. J., Kelleher, B. P., McCaul, M., Kingery, W. L., & Simpson, A. J. (2010). Online high-performance size exclusion chromatography– nuclear magnetic resonance for the characterization of dissolved organic matter. *Environmental science & technology*, 44(2), 624-630.
- Woods, G. C., Simpson, M. J., Koerner, P. J., Napoli, A., & Simpson, A. J. (2011). HILIC-NMR: toward the identification of individual molecular components in dissolved organic matter. *Environmental science & technology*, 45(9), 3880-3886.
- Wozniak, A. S., Czarnecki, J. I., Ebling, A. M., Coffey, N. R., & Buck, C. (2020, February). Aerosol organic matter composition during the US GEOTRACES Pacific Meridional Transect (GP15). In *Ocean Sciences Meeting 2020*. AGU.
- Wu, B., Hochstrasser, F., Akhondi, E., Ambauen, N., Tschirren, L., Burkhardt, M., ... & Pronk, W. (2016). Optimization of gravity-driven membrane (GDM) filtration process for seawater pretreatment. *Water research*, 93, 133-140.
- Wu, J., & Luther III, G. W. (1995). Complexation of Fe (III) by natural organic ligands in the Northwest Atlantic Ocean by a competitive ligand equilibration method and a kinetic approach. *Marine Chemistry*, 50(1-4), 159-177.
- Wünsch, U. J., Acar, E., Koch, B. P., Murphy, K. R., Schmitt-Kopplin, P., & Stedmon, C. A. (2018). The molecular fingerprint of fluorescent natural organic matter offers insight into biogeochemical sources and diagenetic state. *Analytical chemistry*, 90(24), 14188-14197.
- Wünsch, U. J., Bro, R., Stedmon, C. A., Wenig, P., & Murphy, K. R. (2019). Emerging patterns in the global distribution of dissolved organic matter fluorescence. *Analytical Methods*, 11(7), 888-893.

- Wünsch, U. J., Murphy, K. R., & Stedmon, C. A. (2017). The one-sample PARAFAC approach reveals molecular size distributions of fluorescent components in dissolved organic matter. *Environmental science & technology*, 51(20), 11900-11908.
- Xu, H., Li, Y., Zhao, L., Du, H., & Jiang, H. (2020). Molecular weight-dependent heterogeneities in photochemical formation of hydroxyl radical from dissolved organic matters with different sources. *Science of The Total Environment*, 725, 138402.
- Yamashita, Y., Cory, R. M., Nishioka, J., Kuma, K., Tanoue, E., & Jaffé, R. (2010). Fluorescence characteristics of dissolved organic matter in the deep waters of the Okhotsk Sea and the northwestern North Pacific Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 57(16), 1478-1485.
- Yamashita, Y., & Jaffé, R. (2008). Characterizing the interactions between trace metals and dissolved organic matter using excitation– emission matrix and parallel factor analysis. *Environmental science & technology*, 42(19), 7374-7379.
- Yamashita, Y., Jaffé, R., Maie, N., & Tanoue, E. (2008). Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC). *Limnology and Oceanography*, 53(5), 1900-1908.
- Yamashita, Y., & Tanoue, E. (2008). Production of bio-refractory fluorescent dissolved organic matter in the ocean interior. *Nature Geoscience*, 1(9), 579-582.
- Yamashita, Y., & Tanoue, E. (2009). Basin scale distribution of chromophoric dissolved organic matter in the Pacific Ocean. *Limnology and Oceanography*, 54(2), 598-609.
- Yang, R., Su, H., Qu, S., & Wang, X. (2017). Capacity of humic substances to complex with iron at different salinities in the Yangtze River estuary and East China Sea. *Scientific reports*, 7(1), 1-9.
- Zafiriou, O. C., Xie, H., Nelson, N. B., Najjar, R. G., & Wang, W. (2008). Diel carbon monoxide cycling in the upper Sargasso Sea near Bermuda at the onset of spring and in midsummer. *Limnology and Oceanography*, 53(2), 835-850.
- Zark, M., Christoffers, J., & Dittmar, T. (2017). Molecular properties of deep-sea dissolved organic matter are predictable by the central limit theorem: evidence from tandem FT-ICR-MS. *Marine Chemistry*, 191, 9-15.
- Zark, M., & Dittmar, T. (2018). Universal molecular structures in natural dissolved organic matter. *Nature communications*, 9(1), 1-8.
- Zepp, R. G., Erickson Iii, D. J., Paul, N. D., & Sulzberger, B. (2007). Interactive effects of solar UV radiation and climate change on biogeochemical cycling. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 6(3), 286-300.
- Zhang, J., Kattner, G., & Koch, B. P. (2019). Interactions of trace elements and organic ligands in seawater and implications for quantifying biogeochemical dynamics: a review. *Earth-science reviews*, 192, 631-649.
- Zhang, W., Li, L., Wang, D., Wang, R., Yu, S., & Gao, N. (2022). Characterizing dissolved organic matter in aquatic environments by size exclusion chromatography coupled with multiple detectors. *Analytica Chimica Acta*, 1191, 339358.
- Zigah, P. K., McNichol, A. P., Xu, L., Johnson, C., Santinelli, C., Karl, D. M., & Repeta, D. J. (2017). Allochthonous sources and dynamic cycling of ocean dissolved organic carbon revealed by carbon isotopes. *Geophysical Research Letters*, 44(5), 2407-2415.
- Ziolkowski, L. A., & Druffel, E. R. (2010). Aged black carbon identified in marine dissolved organic carbon. *Geophysical Research Letters*, 37(16).
- Zsolnay, A. (2003). Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions. *Geoderma*, 113(3-4), 187-209.
- Zsolnay, A., Baigar, E., Jimenez, M., Steinweg, B., & Saccomandi, F. (1999). Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere*, 38(1), 45-50.

Production Scientifique

Articles à comité de lecture

2022a – Characterization of the vertical size distribution, composition and chemical properties of dissolved organic matter in the (ultra) oligotrophic Pacific Ocean through a multi-detection approach. **Fourrier, P.**, Dulaquais, G., Guigue, C., Giamarchi, P., Sarthou, G., Whitby, H., & Riso, R. *Marine Chemistry*, 240, 104068.

2022b – Influence of the conservation mode of seawater for dissolved organic carbon analysis. **Fourrier, P.**, Dulaquais, G., & Riso, R. *Marine Environmental Research*, 181, 105754.

2023 – Dulaquais, G., **Fourrier, P.**, Maguer, J. F., Denis, C., Waeles, M., & Riso, R. Size exclusion chromatography and stable carbon isotopes reveal the limitations of solid phase extraction with PPL to capture autochthonous DOM production. *Marine Chemistry*, 104213.

Submitted – Extracellular polymeric substances (EPS) released by *Crocospheae watsonii*: an overlooked ligand of highly bioavailable iron. Lory, C., Dulaquais, G., Camps, M., Fourquez, M., Whitby, H., **Fourrier, P.**, Mahieu, L., Tedetti, M., Guieu, C., & Bonnet, S.

To be submitted – The role of humic type ligands in the bioavailability and stabilization of dissolved iron in the Western Tropical South Pacific Ocean. Dulaquais, G., **Fourrier, P.**, Tilliette, C., Guieu, C., & Riso, R.

To be submitted – Quantification of the sulfur composition of dissolved organic matter in the Eastern Pacific Ocean. **Fourrier, P.**, Dulaquais, G., & Riso, R.

Communications orales

Conférences internationales

2022 – Distribution of thiol and electroactive humic substances during the 2019 TONGA cruise. Portlock, G., **Fourrier, P.**, Dulaquais, G., Riso, R., Bonnet, S., Guieu, C., Gazeau, F., Salaun, P., & Whitby, H. Ocean Sciences Meeting. The impact of submarine hydrothermal and volcanic activity on ocean chemistry and biology 02 - Session - DS08.

2021 – Vertical and spatial distribution of the iron-humic complex during the TONGA GPpr14 expedition. **Fourrier, P.**, Dulaquais, G., Tilliette, C., Guieu, C., & Riso, R. *Virtual Goldschmidt*.

2020 – Fate of dissolved organic matter in deep sea hydrothermal fluids. Dulaquais, G., **Fourrier, P.**, Laës, A., Sarradin, P-M., Sarthou, G., Waeles, M., & Riso, R. *Goldschmidt Abstract*.

Conférence nationale

11 2021 Biogéochimie de la matière organique dissoute dans l’Océan Pacifique. *Ma thèse en capsule vidéo*. **Fourrier, P.**, Dulaquais, & Riso, R. Journées de l’École Doctorale des Sciences de la Mer et du Littoral – Océanopolis Brest. **1^{er} prix du jury**.

Groupes de travail (ateliers – workshop)

19→21-09 2022 TRACESAMORS (TRACE metal SAMplers and sensORS) workshop – Plouzané au Pôle Numérique Brest Iroise. Mise en réseau des connaissances sur les méthodologies actuellement utilisées pour l'échantillonnage et l'analyse *in situ* des métaux traces dans différents laboratoires internationaux.

30-06 2021 TONGA post-cruise meeting – Villefranche-sur-Mer. Vertical and spatial distribution of the iron-humic complex during the TONGA GPpr14 expedition. **Fourrier, P.**, Dulaquais, & Riso, R.

19-05 2021 TONGA post-cruise meeting – Minicosms Meeting. **Fourrier, P.**, Dulaquais, & Riso, R.

22-04 2021 TONGA post-cruise meeting – DOM Workshop. **Fourrier, P.**, Dulaquais, & Riso, R.

12-08 2020 TONGA post-cruise meeting – Biogeochemistry of Dissolved Organic Matter in the Pacific Ocean. **Fourrier, P.**, Dulaquais, & Riso, R.

Titre : Biogéochimie de la Matière Organique Dissoute dans l'Océan Pacifique.

Mots clés : Matière Organique Dissoute, Océan Pacifique, Chromatographie d'Exclusion Stérique à Multi-détection, Voltampérométrie, Biogéochimie, Continuum Taille-Réactivité.

Résumé : La matière organique dissoute (MOD) marine est un grand réservoir de carbone réduit, représentant un inventaire d'une magnitude similaire au carbone atmosphérique. La MOD est un mélange complexe de milliers de composés, principalement de petites molécules, à la diversité de composition remarquable, résultant de processus abiotiques et biotiques dans l'océan. Le « continuum taille-réactivité » constitue un paradigme pour décrire la biogéochimie océanique de la MOD. Selon ce modèle, le vieillissement de la matière de haut poids moléculaire (HPM) fraîchement produite et hautement biodisponible induit la production de petits composés oxydés et appauvris en azote réfractaires à la respiration hétérotrophe. Il est possible que ce processus soit la principale voie de production de MOD réfractaire. Ce processus est également appelé « pompe microbienne de carbone ». L'objectif de cette thèse est de proposer une vision globale de la MOD marine par une approche semi-spécifique multi-analytique (notamment chromatographique et voltamétrique). Ces méthodes évitent une application

d'outils spécifiques, le but de cette étude n'étant pas de se focaliser sur une caractérisation moléculaire détaillée de la MOD. Le fractionnement en taille, le contenu en carbone aromatique de la MOD et ses compositions azotée et soufrée sont présentées dans l'Océan Pacifique, afin de décrire ses transformations et sa réactivité le long de la colonne d'eau. Le rôle des humiques, fraction majeure de la MOD océanique, dans la stabilisation du fer d'origine hydrothermale est également étudiée.

Il apparaît que deux voies majeures pour la dégradation de la DOM produite dans l'océan ouvert de surface modifient son spectre de taille : (1) Une dégradation rapide/intense des particules dans les zones de minimum d'oxygène génère la formation de composés de faibles poids moléculaires préférentiellement aux humiques ; (2) L'humification de la MOD se produit dans les masses d'eau profondes et intermédiaires où les concentrations en oxygène sont suffisamment élevées pour soutenir une lente dégradation.

Title : Biogeochemistry of Dissolved Organic Matter in the Pacific Ocean.

Keywords : Dissolved Organic Matter, Pacific Ocean, Multi-detection Size Exclusion Chromatography, Cathodic Stripping Voltammetry, Biogeochemistry, Size-Reactivity Continuum.

Abstract : Marine dissolved organic matter (DOM) is a large pool of reduced carbon, representing an inventory of similar magnitude to atmospheric carbon. DOM is a complex mixture of thousands of compounds, mainly small molecules, with an extraordinary diversity of composition, that results from both abiotic and biotic processes occurring throughout the ocean interior. The « size-reactivity continuum » provides a paradigm for describing the oceanic biogeochemistry of DOM. According to this model, the ageing of highly (microbially) bioavailable freshly produced matter of high molecular weight (HMW) induce the production of small, oxidized, nitrogen-depleted compounds that are refractory to heterotrophic respiration. This process is thought to be the main pathway of recalcitrant DOM production, also called the microbial carbon pump. The purpose of this thesis is to bring a comprehensive view of marine DOM using multiple semi-specific analytical approaches (including chromatography and

voltammetry). These method avoid the use of specific tools, the aim of this study not being to focus on a detailed molecular characterization of DOM. The size fractionation, the aromatic carbon content of DOM and its C:N and C:S compositions are presented in the Pacific Ocean, in order to describe its transformations and reactivity along the water column. The role of humics, the major fraction of oceanic DOM, in the stabilization of hydrothermal iron is also studied.

It appears that two major possible pathways for the degradation of surface-produced HMW DOM in the open ocean alter its size spectrum: (1) A rapid/intense degradation of particles in oxygen minimum zones generates the formation of low molecular weighted compounds preferentially to humics; (2) Humification of DOM occurs in deep and intermediate water masses where oxygen concentrations are high enough to support a slow degradation.