

SFI 8 - 12 septembre 2014

ISOTRACE

Brest

www.pso-brest.org

Résumés



ISOTRACE



Chers participants,

Au nom du comité d'organisation, nous vous souhaitons la bienvenue pour le colloque « SFIsotrace » 2014. La SFIS et Isotrace se réunissent pour la première fois à Brest, du 8 au 12 Septembre 2014, pour permettre à la communauté d'échanger sur les développements et applications des mesures isotopiques et élémentaires. Nous serons accueillis, dans l'enceinte de l'Ifremer et de l'Institut Universitaire Européen de la Mer (IUEM/UBO), par le Pôle Spectrométrie Océan qui regroupe des laboratoires et personnels de l'Ifremer, de l'IUEM et du CNRS. Le programme qui vous est proposé comporte 34 exposés et 15 posters dans les thèmes de la *Chimie de l'Environnement Marin*, de l'*Ecologie Isotopique Marine*, de la *Géochimie des grands fonds*, de la *Biogéochimie Marine*, de la *Paléocéanographie* et des *Développements analytiques*. Il y aura également 2 "short courses" sur les thèmes de la *Biogéochimie Marine* et de la *Paléocéanographie*. Un film thématique sur les activités des instituts hôtes vous sera également présenté et vous pourrez participer à des tables rondes et des visites de laboratoires.

La participation à cette manifestation est gratuite. Ceci a été rendu possible grâce au soutien financier des institutions (LabexMer, CNRS, Ifremer, IUEM, Conseil Général du Finistère) et industriels (Thermo, Ambrosia Technologies, Elementar, Symalab, Analab, Courtages Analyses Services, EPOND). Nous souhaitons les remercier chaleureusement pour leur support.

Nous vous souhaitons un bon SFIsotrace, en espérant que la semaine sera riche en échanges scientifiques et techniques pour chacun d'entre vous.

Les organisateurs



Pascal Flament
Philippe Grieu
Jérémy Jacob
Franck Poitrasson
Emmanuel Ponzevera

ISOTRACE

Frédéric Candaudap
Jérôme Chmeleff



Yoan Germain
Emmanuel Ponzevera



Claire Bassoullet
Rudolph Corvaisier
Dominique Gac
Céline Liorzou
Philippe Nonnotte
Marie-Laure Rouget





TELEDYNE
CETAC TECHNOLOGIES
 Everywhere you look™

we do more than
 you thought...



ASXpress Plus
 Rapid Sample
 Intro



XLR-8 High
 Capacity
 Autosampler



LSX-213 G2+
 Nd:YAG LA



Analyte.Excite
 Excimer LA



U-5000 AT+
 Ultrasonic
 Nebulizer



Aridus II
 Desolvating
 Nebulizer



M-7600
 AA Mercury
 Analyzer



M-8000
 AF Mercury
 Analyzer



AUTOMATION



LASER
 ABLATION



NEBULIZERS



MERCURY
 ANALYZERS

do more

More sample throughput • More detection power • More capability

Formerly



Visit www.cetac.com/domore for more



Isoprime (member of elementargroup) is an established and traditional manufacturer of Stable Isotope Ratio Mass Spectrometers (IRMS) and offers a comprehensive range of complimentary inlet systems. Our products are solely designed for high performance measurements of carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen and sulphur isotopes in solid, liquid and gaseous samples. [Leaning on IsoPrime's extensive expertise and specialized focus on IRMS, Isoprime announces the VisION family of IRMS instruments.](#)

The VisION family of bundles is tailor made for routine stable isotope analyses such as petrochemical analysis, plant tissue measurements, or doping. IonOS software provides an intuitive interface for EA and GC analyses using the VisION IRMS instrument that allows you to focus on the data, not the acquisition. .

BioVisION EA-IRMS system for nitrogen, carbon and sulfur isotope analysis for investigating fraudulent adulteration and geo-location of food stuffs.



PetroVisION GC-IRMS system investigating carbon and hydrogen isotopic variations in petrochemical samples for oil-oil & oil-source rock correlations as well as gas maturity and environmental pollution



GeoVisION EA-IRMS system for pyrolysis and combustion of geological sample types for investigating Earth history, hydrology cycles and paleoclimate studies.



EcoVisION EA-IRMS system for nitrogen, carbon and sulfur isotope analysis of organic materials for analysis of organic materials for investigating terrestrial and marine food webs, soil dynamics, plant physiology, nutrient cycling.



For more information's please contact us:

Elementar France (Member of elementargroup).

5, place Charles Béraudier 69428 LYON CEDEX 03, Tel: ++33 (0)4 72 14 89 00

www.isoprime.co.uk

Contact : *Dr Claudia MONSALLIER : Claudia.monsallier@elementar.fr / info@elementar.fr*

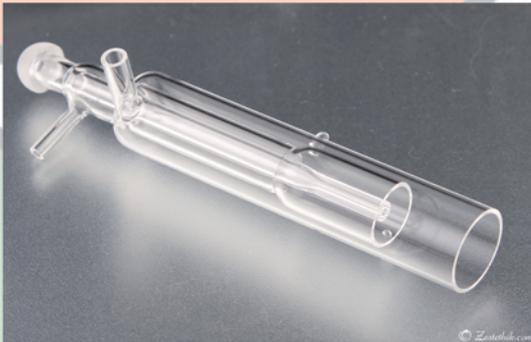
Symalab



Appareils et consommables pour analyseur de mercure AMA 254



Enceintes de protection pour passeurs et blocs chauffants



Pièces et consommables pour analyses par spectrométrie - AAS, ICP, ICP-MS



Pièces et consommables pour analyses protéines, méthodes DUMAS, CHONS.



www.symalab.fr - contact@symalab.fr



Discover more

By studying the isotope ratio of your CO₂, you can discover more about the physical or biological processes that created it. The **field-deployable Thermo Scientific™ Delta Ray™** isotope ratio infrared spectrometer represents a new and exciting solution for the continuous measurement of isotope ratios and concentration of CO₂ in air. Utilize state of the art mid-infrared spectroscopy, to simultaneously determine $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ every second, 24 hours a day, 7 days a week.

using CO₂ isotopes

- thermoscientific.com/DeltaRay



Thermo Scientific Delta Ray
Isotope Ratio
Infrared Spectrometer

Présentations orales

Chimie de l'Environnement Marin

Matthieu Waeles (Keynote), IUEM Brest

Importance des substances humiques dans la spéciation des éléments métalliques (Cu, Cd, Fe et Pb) en milieu estuarien: apports des méthodes électrochimiques et de l'ultrafiltration.

Joël Knoery, Ifremer Nantes

Temporal evolution of the estuarine behavior of mercury in a macrotidal estuary : the case of the Loire river

Hélène Planquette, IUEM Brest

Particulate trace elements (Zn, Cu, Cd, Co, Ni and P) in One of the Most Productive Antarctic Polynyas: the Amundsen Sea.

Lucile Bailly, Université de Strasbourg

Analyses isotopiques δD et $\delta^{13}C$ de diterpènes diagnostiques de goudrons de Pinacées : Vers une application en archéologie moléculaire sous-marine ?

Fabien Queroue, IUEM Brest

Advances in the offline trace metal extraction of Mn, Co, Ni, Cu, Cd, and Pb from open ocean seawater samples with determination by Sector Field ICP-MS analysis.

Olivier Donard, IPREM Pau

Biogéochimie, métaux, spéciation et isotopie

Importance des substances humiques dans la spéciation des éléments métalliques (Cu, Cd, Fe et Pb) en milieu estuarien: apports des méthodes électrochimiques et de l'ultrafiltration.

WAELES-1 Matthieu

1- UBO-IUEM-Lemar

Constituant majeur du pool organique, reconnues pour un certain nombre de propriétés importantes dont leur pouvoir complexant élevé et leur influence potentielle dans la mobilité des éléments métalliques, les substances humiques n'ont été que peu étudiées dans le milieu naturel. Ceci est principalement lié aux difficultés inhérentes à leur extraction. Bien que sous-estimées, les méthodes voltampérométriques sur goutte de mercure (Quentel et al., 1986 ; Laglera et al., 2007) permettent cependant de remédier à ce problème par une analyse directe et capable d'accéder aux plus faibles niveaux de concentrations (eaux marines par exemple). Notre présentation sera consacrée au suivi de ces substances dans un système estuarien de type macrotidal (Penzé, Bretagne Nord) affecté par les apports d'un bassin versant fortement impacté par les activités agricoles d'élevage et d'épandage. Nous montrerons quelles sont les variations de leurs caractéristiques physico-chimiques au cours du cycle annuel (concentration, importance vis-à-vis de la matière organique dissoute, ...) et quels sont les processus qui participent à leur transfert dans les eaux fluviales. Par un examen de leur distribution de taille dans la fraction colloïdale et de celles de différents éléments métalliques (Cu, Cd, Fe et Pb), nous évaluerons également comment les substances humiques peuvent influencer la spéciation des éléments métalliques et conditionner leur devenir dans la zone de mélange estuarienne.

Références bibliographiques :

Quentel F, C Madec, A Le Bihan, J Courtot-Coupez. (1986) *Analytical Letters* 19, 325-344

Laglera LM, G Battaglia, CMG van den Berg (2007) *Analytica Chimica Acta* 599, 58-66

Waeles M, RD Riso, B Pernet-Coudrier, et al. (2013) *Geochimica et Cosmochimica Acta* 106 : 231-246

Temporal evolution of the estuarine behavior of mercury in a macrotidal estuary: the case of the Loire river

KNOERY-1 Joël, BRACH-PAPA-1 Christophe, THOMAS-1 Bastien, AUGER-1 Dominique, CHOUVELON-1 Tiphaine, CROCHET-1 Sylvette, ROZUEL-1 Emmanuelle, SANJUAN-1 Jane, CHIFFOLEAU-1 Jean-François

1-Ifremer, Centre Atlantique de Nantes -Département RBE/BE, Laboratoire de Biogéochimie des Contaminants Métalliques, BP 21105, 44311 Nantes Cedex 3 – France

In the framework of the RS2E project, we will examine the distribution and speciation of trace-metals and mercury under contrasted river condition and tidal amplitudes: this is the series of 4 Camelia cruises taking place between 2012 and 2015. Our laboratory has already undertaken a similar study in the early 1990's. This venue represents an opportunity to examine the changes that occurred in that time span for mercury (Hg), and to discuss the causes of the observed evolutions. In particular, we will put the current observations in the perspective of changes in drainage area land use and environmental regulation, and sampling and analytical practices observed for environmental chemical characterization.

Early 1980's estuarine transects show total dissolved Hg levels near 5nM (Frenet, 1981). In the early 1990's, a careful and detailed study shows estuarine levels between 1 and 6pM (Coquery, 1994) with a strong dependency on the hydrological regime. Available results from the Camelia cruises confirm the riverine levels in the low pM range. Current concentrations decrease progressively during mixing with seawater, and the oceanic end-member concentrations are near 0.5pM. An on-going (2014) monitoring of mercury levels and speciation in the upper reaches of the estuary and at Montjean show that these Hg properties fluctuate with water flow and areal flooding upstream.

Particulate trace elements (Zn, Cu, Cd, Co, Ni and P) in One of the Most Productive Antarctic Polynyas: the Amundsen Sea

PLANQUETTE-1 Hélène, SHERREL-2 Robert M., LAGERSTROM-2 Maria, FORSCH-2 Kiefer., STAMMERJOHN-3 Sharon E.

- 1- Institut Universitaire Européen de la Mer/LEMAR, 1 Place N. Copernic, 29280 Plouzané – France
- 2- Institute of Coastal and Marine Sciences, Rutgers University, 71 Dudley Road, New Brunswick, New Jersey, USA
- 3- Institute of Arctic and Alpine Studies, University of Colorado at Boulder, Boulder, Colorado, USA

Despite the unusually high productivity of the Amundsen Sea, West Antarctica, the remoteness of this region has meant that the biogeochemistry of this system has been investigated only recently. The two polynyas in this region are bordered by several ice shelves, including the Pine Island and Dotson, that have experienced considerable thinning and acceleration in recent decades. Micro and macronutrient supply and regional circulation are likely affected by these changes, which in turn impact phytoplankton communities and carbon cycling. Analysis of particulate Fe, Mn and Al concentrations measured in Dec 2007 have already revealed the importance of ice shelf and sediment resuspension to particulate distributions in this area (Planquette et al., Mar. Chem., 2013). This presentation will focus on the distribution of 5 bioactive trace elements (Zn, Cu, Cd, Co, Ni and P) in both dissolved and particulate phases (0.45- 5 μ m and > 5 μ m) determined at stations sampled in open (polynya) and ice covered regions, both on and off the eastern Amundsen Sea continental shelf. Emphasis is placed on the upper 300m, as suspended matter analyses in this depth range can reveal insights to phytoplankton cellular metal concentrations and metal dynamics during the degradation of organic particles in the upper water column. The findings will have implications for the uptake and cycling of these trace metals in relatively Fe-rich shelf waters, compared to off-shelf waters of the open Southern Ocean.

Analyses isotopiques δD et $\delta^{13}C$ de diterpènes diagnostiques de goudrons de Pinacées : Vers une application en archéologie moléculaire sous-marine ?

BAILLY-1, Lucile ; ADAM-1, Pierre ; CHARRIE-DUHAUT-2, Armelle ; CONNAN-1, Jacques ; MOTSCH-MASTIO-1, Estelle

1- Laboratoire de Biogéochimie Moléculaire, UMR 7177, Université de Strasbourg

2- Laboratoire de Spectrométrie de Masse des Interactions et des Systèmes (LSMIS), UMR7140, Université de Strasbourg

L'utilisation de substances organiques fabriquées à partir de Pinacées, comme les poix (goudrons de conifères issus de la chauffe de bois de Pinacées dans un milieu pauvre en oxygène), en tant qu'enduits de calfatage et agents d'imprégnation de cordages en construction navale, notamment, est largement répandue depuis l'antiquité. Les empreintes moléculaires de ces matériaux retrouvés en contexte archéologique sous-marin ont souvent été modifiées par divers processus d'altération rendant délicate une identification précise de la substance mise en œuvre. Il n'existe, par exemple, à ce jour aucun paramètre fiable permettant la détermination de l'espèce et de la provenance géographique des arbres utilisés pour la préparation du matériau étudié, ce qui reste néanmoins un challenge archéologique majeur, et serait, à terme, une source précieuse d'informations concernant les voies commerciales maritimes, notamment. Afin de répondre à ces questions, nous avons donc réalisé une étude moléculaire (GC-MS) et isotopique (GC-iRMS) approfondie d'une quarantaine d'échantillons de poix et résines d'origine biologique et géographique connue, et d'échantillons archéologiques provenant d'épaves en contexte européen atlantique ou méditerranéen dont nous avons cherché à déterminer la nature précise, le mode de préparation et l'origine taxonomique et géographique.

L'étude moléculaire conduite n'a généralement pas permis la détermination de nouveaux critères d'identification taxonomique et géographique des matériaux. Nous nous sommes donc focalisés sur l'apport potentiel des mesures de δD et $\delta^{13}C$ de molécules diterpéniques diagnostiques par GC-iRMS (acides résiniques et hydrocarbures aromatiques des familles de l'abiétane et du pimarane). Diverses études ont en effet montré que les compositions isotopiques de lipides de végétaux sont fonction de leur origine biosynthétique (origine biologique), mais aussi fonction de divers paramètres environnementaux caractérisant le lieu de croissance de la plante considérée (origine géographique), le défi étant de pouvoir reconnaître et distinguer la signature isotopique d'origine des effets induits par les processus d'altération lors de la préparation du goudron ou du vieillissement des matériaux sur la composition isotopique des composés diterpéniques.

Si la mesure de $\delta^{13}C$ des biomarqueurs diterpéniques aromatiques ou acides des goudrons de Pinacées ne semble pas, à première vue, porteuse d'informations discriminantes, les valeurs de δD augmentent, quant à elles, de manière significative et systématique avec l'accroissement du degré d'aromatation des molécules. Il s'avère que ces variations pourraient être corrélées au mode de préparation (température et durée de chauffe) ainsi qu'au type d'altération (conditions réductrices ou non) subis par les échantillons. D'autre part, une composition isotopique plus riche en deutérium des diterpènes natifs ou peu transformés par le processus de chauffe pour les échantillons provenant de la plus basse latitude de notre panel donne une piste qui peut s'avérer prometteuse quant à la détermination de l'origine biologique et géographique d'une poix ancienne préservée en contexte sous-marin.

Advances in the offline trace metal extraction of Mn, Co, Ni, Cu, Cd, and Pb from open ocean seawater samples with determination by Sector Field ICP-MS analysis.

QUEROUE-1,2,3,4, Fabien; TOWNSENDE-5, Ashley; VAN DER MERWE-2, Pier; LANNUZEL-1,2, Delphine; SARTHOU-4, Géraldine; BUCCIARELLI-4, Eva; BOWIE-1,2, Andrew

1- Institute for Marine and Antarctic Studies, University of Tasmania, Hobart, Tas 7001, Australia.

2- Antarctic Climate & Ecosystems Cooperative Research Centre, University of Tasmania, Hobart, Tas 7001, Australia

3- Université de Bretagne Occidentale, Brest, 29200, France

4- LEMAR-UMR 6539, Place Nicolas Copernic, 29280 Plouzané, France

5- Central Science Laboratory, University of Tasmania, Hobart, Tas 7001, Australia

Trace metals are fundamental components of various biochemical reactions for phytoplankton. They serve as micronutrients and therefore play a key role in marine biogeochemical cycles. International programs such as GEOTRACES require fast, sensitive and reliable methods for the simultaneous analysis of multiple trace elements in seawater. This paper reports the development of a simplified, automated, low cost, portable, off-line extraction method with high sample throughput. The extraction uses the chelating resin Nobias-chelate PA1 offering an extraction factor of 18 from 27 mL of seawater. This solid phase extraction has been coupled with Sector Field-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (SF-ICPMS) for analysing dissolved manganese (dMn), cobalt (dCo), nickel (dNi), copper (dCu), cadmium (dCd) and lead (dPb). An optimum pH of 6.2 was selected allowing quantitative recovery of most elements of interest, offering stable Cu and minimum molybdenum (Mo) recoveries, limiting interferences of Cd determination. Picomolar or subpicomolar trace metal blank concentrations and detection limits were obtained suitable for open ocean sample measurements. Regular analysis of reference seawater samples (SAFe, GEOTRACES and in-house seawater) showed excellent short-term and medium-term precision (1–8% RSD) and accuracy of the method. Twenty four samples, 3 blanks, 6 standard addition calibration samples, 3 replicates of in-house seawater and 2 reference seawater samples were extracted daily. The method has been successfully applied to the analysis of seawater samples from the Southern and Pacific Oceans.

Biogéochimie, métaux, spéciation et isotopie

DONARD-1 Olivier F.X., BERAIL-1 Sylvain, TESSIER-1 Emmanuel, PEDRERO-1 Zoyne, PECHEYRAN-1 Christophe, AMOUROUX-1 David

1- Laboratoire de Chimie Analytique Bioinorganique et Environnement -Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux- IPREM UMR 5254
Hélioparc -64053 Pau (France)

Le cycle biogéochimique des métaux dans l'environnement a grandement bénéficié de l'apport du concept de spéciation. En effet, il est maintenant reconnu que pour comprendre les mécanismes et la nature des flux des métaux entre les différents compartiments de l'écosystème, l'identification des formes chimiques de ces derniers est essentielle. Les formes chimiques d'un métal conditionnent sa réactivité, sa toxicité, sa mobilité et donc son devenir. La mise en place de la spéciation dans la biogéochimie des métaux a en premier lieu été amenée par l'électrochimie puis s'est plus récemment imposée via le couplage de techniques séparatives utilisant le plus souvent la détection par spectrométrie de masse après ionisation par plasma induit (ICP/MS). Cela permet d'identifier les formes inorganiques ou les composés organométalliques et de mieux comprendre la nature des phénomènes et des flux des métaux aux interfaces environnementales (sédiment/eau, eau/air,...). Ces avancées ont été également importantes pour améliorer la compréhension de l'aspect essentiel ou toxique des éléments pour les systèmes biologiques. Plus récemment, le développement des ICP/MS à Multicollection (ICP/MS MC) a permis de rajouter l'information isotopique pour améliorer la compréhension des signatures d'origine et des processus d'échanges des métaux entre différents compartiments de l'écosphère.

Afin de pousser plus loin encore les moyens d'investigation du transfert et de la dynamique des métaux et métalloïdes dans l'environnement, il est maintenant possible de coupler l'information sur la forme chimique d'un élément et la signature isotopique spécifique associée. En effet, dans le même échantillon, les différentes formes chimiques d'un même élément n'ont pas nécessairement la même signature isotopique (eg : Hg^{2+} , CH_3Hg^+ ...). Cela amène d'importantes questions quant à l'origine de ces formes, origine de l'élément en question et mécanismes qui ont présidé à leur fractionnement isotopique. Ces nouvelles catégories d'informations devraient nous permettre de renseigner plus précisément l'origine et la nature des mécanismes qui ont abouti à la signature chimique et isotopique des métaux dans l'environnement. Cela devrait également permettre d'améliorer la connaissance de leurs mécanismes de production et de transformation, de transfert et leurs flux entre les différents compartiments de l'environnement.

Afin de pouvoir aboutir à ce résultat, il a fallu développer et maîtriser les couplages des techniques séparatives avec la détection en ICP/MS Multicollecteur. L'enjeu de l'information et les conditions imposées par les concentrations dans l'environnement imposent de travailler à faible concentration (ppt-ppb). De plus, les techniques séparatives utilisées génèrent des signaux transitoires courts (de l'ordre de la dizaine de secondes) alors que l'ICP/MS Multicollecteur est à l'origine conçu pour intégrer des signaux continus beaucoup plus longs (de l'ordre de la dizaine de minutes). En conséquence, il a également été nécessaire de développer diverses stratégies numériques afin d'améliorer la précision des mesures au niveau même des formes chimiques à de très faibles concentrations. Nous présenterons les enjeux liés à l'amélioration des connaissances en biogéochimie par l'intégration couplée de l'identification des formes chimiques et des signatures isotopiques des métaux et métalloïdes. Nous présenterons les nouveaux enjeux et réponses que cela apporte dans le cas du Hg. Enfin, nous détaillerons les stratégies analytiques innovantes au niveau des couplages entre méthodes séparatives gazeuses et liquides utilisée avec l'ICP/MS MC en illustrant les bénéfices et les limitations des solutions actuelles.

Ecologie Isotopique Marine

Sébastien Lefebvre (keynote), Université de Lille

Ecologie trophique: l'isotopie est-elle une boîte de Pandore?

Stanislas Dubois, Ifremer Brest

Investigating isotopic functional indices to reveal changes in the structure and functioning of benthic communities

Thibault Androuin, Ifremer Brest

Impact de la crépidule sur la diversité et la fonctionnalité trophiques des peuplements benthiques de la rade de Brest

Luc Lambs, Ecolab Toulouse

Dynamique hydrique et nutritionnelle des mangroves des îles Eparses, Ouest Océan Indien

Yves Cherel, Université de La Rochelle

Les isotopes stables ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) nous renseignent sur l'écologie trophique des prédateurs marins de l'océan Austral : l'exemple des grands albatros et des otaries à fourrure antarctiques

Gauthier Schaal, IUEM Brest

Variabilité spatiale de la composition isotopique ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) d'organismes benthiques le long du plateau continental du Golfe de Gascogne

Écologie trophique: l'isotopie est-elle une boîte de Pandore?

LEFEBVRE-1 Sébastien

1- Université de Lille 1 sciences et technologies, Laboratoire d'Océanologie et Géosciences (LOG) UMR CNRS 8187, Station marine de Wimereux, 62930 Wimereux, France

Les isotopes stables sont très largement utilisés en écologie trophique et leur emploi a connu un développement exponentiel depuis une dizaine d'années. Ces traceurs permettent notamment de reconstruire les régimes alimentaires, de documenter l'allocation des ressources à l'échelle des organismes mais également d'évaluer la structure des réseaux trophiques. L'idée de base est que les ratios isotopiques des consommateurs reflètent ceux de leurs proies moyennant une discrimination isotopique. De nombreuses études utilisent l'abondance naturelle des isotopes du carbone et de l'azote associés à des modèles de mélanges pour estimer les interactions trophiques des écosystèmes naturels (essentiellement aquatique). L'utilisation d'autres isotopes en complément (soufre) mais aussi d'enrichissement ont permis de préciser les résultats de ces études. Par ailleurs, la mesure des ratios isotopiques de composés spécifiques (acides gras et acides aminés) a permis de mieux comprendre la place des microorganismes dans l'étude des réseaux trophiques. Telle la boîte de Pandore, cette technique pourtant robuste offre de bonnes et de moins bonnes surprises. Les isotopes ont permis d'élucider de nombreux mécanismes en écologie trophique mais cette technique présente toutefois des faiblesses « chroniques ». Les modèles de mélanges, bien que de plus en plus sophistiqués via l'introduction des statistiques bayésiennes, restent le plus souvent sous-déterminés ou mal utilisés. Les expérimentations en milieu contrôlé font le plus souvent défaut pour mesurer la discrimination isotopique alors que cette discrimination semble très variable entre espèces et en fonction des conditions environnementales. Toutefois, les innovations technologiques en cours devraient permettre la prise en compte de l'ensemble des composants des réseaux trophiques (« end to end »). De même, les efforts entrepris pour développer des outils statistiques ou de modélisation sont prometteurs. Le couplage entre méthode inverse et ratios isotopiques, la détermination des propriétés de l'espace et de la niche isotopique et enfin les modèles dynamiques bioénergétiques en sont des exemples. L'objectif de cette présentation sera de faire un état de l'art succinct des forces et faiblesses de l'emploi de l'isotopie au travers d'exemples en écologie trophique marine et de mettre en évidence les voies prometteuses pour le futur.

Investigating isotopic functional indices to reveal changes in the structure and functioning of benthic communities

DUBOIS-1 Stanislas F., RIGOLET-1,2 Carinne, THIEBAUT-2,3 Eric, BRIND'AMOUR-4 Anik

1- IFREMER, DYNECO, Laboratoire Ecologie Benthique, Technopole Brest-Iroise, BP70, 29280 Plouzané, France

2- Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, UMR 7144, Station Biologique de Roscoff, CS90074, 29688 Roscoff cedex, France

3- CNRS, UMR 7144, Adaptation et Diversité en Milieu Marin, Place Georges Teissier, 29680 Roscoff, France

4- IFREMER, Unité Ecologie et Modèles pour l'Halieutique, rue de l'Ile d'Yeu, BP21105, 44311 Nantes cedex 03, France

Indices quantifying the functional aspect of species community are crucial to understand the link between biodiversity and ecosystem functioning. Several functional diversity indices have been constructed based on the morphological and biological traits of species. They usually are categorized into three facets of the functional diversity: richness, evenness and divergence. New concepts have emerged with the use of stable isotopes, based on the idea that the ecological niche defined as a hypervolume in n-dimensional space can be approximated by the isotopic niche defined as a δ -space area with isotopic δ values as coordinates. This study aims at (1) redefining and providing ecological significance to isotopic functional indices (IFI) in a δ -isotopic-space, and (2) comparing weighted IFI with existing unweighted IFI, solely based on isotopic compositions. In a community-wide approach, we tested the two types of IFI using isotopic compositions of a large set of associated species from two marine benthic communities widely reported in coastal shallow waters: the common *Amphiura filiformis* muddy sand community and the engineered *Haploopsis nira* sandy mud community. Biomass and isotopic composition (^{13}C and ^{15}N) of all species were measured during four seasons. IFI were calculated in the isotopic spaces defined by the two communities and ecological meaning in variability metrics was analysed: (1) Isotopic Functional Richness indices measure the overall extend of the community trophic niche. They are higher in the *Haploopsis* community due to a higher diversity in food sources but also due to longer food chains; (2) Isotopic Functional Evenness indices quantify the regularity in species distribution and the density in species packing. They showed that the biomass is concentrated at the edges of the food web in the *Haploopsis* community, where a higher proportion of the biomass is produced outside the isotopic range of the main food source; (3) Isotopic Functional Divergence indices quantify the degree to which species distribution maximizes the divergence. They showed a larger utilisation of secondary food sources in the *Haploopsis* community. The IFI variations overall responded according to expectations, based on the extensive knowledge of those communities. The results highlighted that IFI weighted with species biomass are more relevant and should be broadly used to compare and characterize changes in communities.

Impact de la crépidule sur la diversité et la fonctionnalité trophiques des peuplements benthiques de la rade de Brest

ANDROUIN-1 Thibault, GRALL-2 Jacques, LEBRETON-3 Benoit, GUILLOU-3 Gaël, SCHAAL-4 Gauthier, CARLIER-1 Antoine

- 1- Laboratoire d'écologie benthique, Ifremer Centre de Bretagne
- 2- IUEM, Observatoire des Sciences de l'Univers UMS 3113
- 3- UMR LIENSs, CNRS-Université de La Rochelle
- 4- IUEM, LEMAR, UMR 6539 (UBO-CNRS-IRD-IFREMER)

L'espèce invasive *Crepidula fornicata* (Linnaeus, 1758) a proliféré en masse dans la rade de Brest au cours des années 1990. Cette espèce ingénier suspensivore est rapidement devenue une espèce dominante de la rade, tant du point de vue densité ($< 2000 \text{ ind.m}^{-2}$) que biomasse (127 000 t dans la rade en 2000). Par ses nombreuses pseudo-fèces et la présence de ces coquilles, *C. fornicata* transforme l'habitat benthique, modifie les flux géochimiques à l'interface eau-sédiment et exerce possiblement un contrôle sur la production primaire. Ces changements d'habitat ont des conséquences sur la diversité benthique et les interactions entre espèces dans les zones colonisées. Dans la présente étude, nous avons étudié l'effet des bancs de crépidules sur l'architecture du réseau trophique par l'utilisation d'indices trophiques, indicateurs de la diversité fonctionnelle. La population de crépidules commençant à périr dans le bassin Sud de la rade, formant d'importantes accumulations de coquilles vides, nous avons cherché à évaluer si un banc vivant ou mort de crépidules conduisait à des interactions différentes entre communautés benthiques. De manière générale, seules de légères différences ont été décelées en termes de diversité et fonctionnalité trophique entre un banc mort et banc à forte biomasse de crépidules. Le groupe trophique des suspensivores montre une plus grande distribution des niches trophiques au Nord. Cela suggère une possible limitation pour la ressource et une compétition entre espèces de suspensivores dans les zones qui montrent de fortes biomasses de crépidules. Curieusement, le réseau trophique benthique associé au banc de crépidule (vivant ou mort) est aussi complexe que celui associé aux bancs de maërl, une algue rouge calcaire connue pour être une zone de forte biodiversité benthique dans la rade de Brest. Cette similitude entre les 2 habitats suggère que les débris coquilliers de crépidules pourraient favoriser la diversité fonctionnelle en augmentant la disponibilité des niches trophiques pour la communauté associée.

Dynamique hydrique et nutritionnelle des mangroves des Îles Eparses, Ouest Océan Indien

LAMBS-1,2 Luc, MANGION-3 Perrine, MOUGIN-4 Eric, FROMARD-1,2 Francois

1- Université de Toulouse; INP, UPS; EcoLab (Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement); 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse, France

2- CNRS; EcoLab; 31062 Toulouse, France

3- Centre for Coastal Biogeochemistry (CCB), Southern Cross University, PO Box 157, Lismore NSW 2480 Australia

4- Géosciences Environnement Toulouse (GET), Observatoire Midi-Pyrénées 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.

L'étude des mangroves dans des sites protégés et isolés comme les Îles Eparses permet de connaître le fonctionnement de ces écosystèmes particuliers restés à l'écart de toute perturbation anthropique directe. Ces mangroves insulaires sont particulièrement sensibles aux variations climatiques, et des dégâts importants leurs sont infligés par des tempêtes de plus en plus fréquentes. La petite taille de ces îles, la rareté de l'eau douce et la limitation des apports en nutriments, est une contrainte forte imposée également à ces écosystèmes. L'île d'Europa, la plus méridionale des Îles Eparses (22° 22' Sud, 40° 22' Est), se caractérise par une grande mangrove (700 ha, 25 % de la surface de l'île) implantée autour d'un vaste lagon avec une grande diversité d'espèce et de faciès, allant de formations naines sous-arbustives à de hautes futaies sempervirentes. L'île de Juan de Nova plus au Nord (17° 03' Sud, 42° 43' Est), de taille plus réduite (4,4 km²) et sans lagon interne, n'a que deux petites mangroves (0,3 ha) monospécifiques, enclavées dans le karst corallien et sans connexion directe avec l'océan. Contrairement à Europa elle possède une petite lentille d'eau saumâtre ainsi que d'anciens dépôts de guano, exploités dans les années 1900 et potentiellement riches en nutriments.

L'utilisation des isotopes stables nous a permis d'étudier le fonctionnement hydrique et le cycle des nutriments, particulièrement celui de l'azote. Nos mesures réalisées en 2011 et 2013 sur la plupart des points d'eau de ces deux îles montrent effectivement que toutes les nappes et mares se caractérisent par des eaux saumâtres. Leur relation hydrique avec l'océan est attestée par la variation des hauteurs d'eau qui suit le cycle des marées à travers les fractures du karst corallien. Une étude sur la sève et l'eau évapotranspirée par les feuilles de palétuviers sur Europa montre que la végétation absorbe également la rosée matinale, lui permettant de compenser en partie la faible pluviométrie (<500 mm). Les concentrations en nutriments, ainsi que les signatures isotopiques du carbone et de l'azote ($\delta^{13}C$ et $\delta^{15}N$, respectivement) ont été mesurées dans les feuilles de palétuviers, le guano (frais et fossile), les sédiments et l'eau des deux systèmes. Les résultats révèlent des concentrations en ammonium et en phosphate bien plus importantes à Juan de Nova (86.2 μM and 13.8 μM , respectivement) qu'à Europa (5.5 μM and 0.4 μM , respectivement). Par ailleurs, les faibles valeurs de $\delta^{15}N$ mesurées dans les feuilles et les sédiments de Juan de Nova (0.6 – 1.8 ‰ et -2 – 3.6 ‰, respectivement) suggèrent que dans ce système fermé la source principale d'azote provient d'une intense minéralisation de la litière de mangrove et donc d'un recyclage plutôt que du guano. Au contraire, l'exportation cyclique des nutriments par le jeu de marées (jusqu'à 4 m) dans le lagon ouvert d'Europa limite fortement leur recyclage au sein de système et par conséquent la croissance des palétuviers. Ces résultats seront comparés à ceux obtenus dans d'autres mangroves côtières de Mayotte, Madagascar et d'Afrique de l'Est afin de mieux appréhender les contraintes à l'origine des différents faciès observés.

Les isotopes stables ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) nous renseignent sur l'écologie trophique des prédateurs marins de l'océan Austral : l'exemple des grands albatros et des otaries à fourrure antarctiques

CHEREL-1 Yves

1- CEBC, UMR 7372 du CNRS-Université de La Rochelle, BP 14, 79360 Villiers-en-Bois, France

Une des caractéristiques de l'océan Austral est l'importance de ses populations d'oiseaux et mammifères marins. Dans un cadre écosystémique et d'écologie évolutive, l'équipe "Prédateurs marins" du CEBC développe des programmes sur la démographie et l'écologie alimentaire chez les manchots, albatros, pétrels et pinnipèdes des Terres Australes et Antarctiques Françaises. Décrire, comprendre et étudier sur le long terme les stratégies d'alimentation de ces animaux nécessitent l'utilisation conjointe de plusieurs méthodes directes (analyse des proies, bio-logging) et indirectes, telles celles des marqueurs trophiques que sont les lipides et isotopes stables. Nous utilisons maintenant depuis une quinzaine d'années le concept de niche isotopique comme index de la niche écologique des consommateurs supérieurs, $\delta^{13}\text{C}$ nous renseignant sur leurs habitats d'alimentation et $\delta^{15}\text{N}$ sur leurs niveaux trophiques et régimes alimentaires.

Le premier exemple du grand albatros, le plus grand oiseau volant actuel, illustre l'intérêt de la méthode isotopique sur un tissu métaboliquement actif : le sang. Les valeurs en $\delta^{13}\text{C}$ d'un grand nombre d'individus ($n = 172$) de sexe, d'âge (3-49 ans) et de statut reproducteur connus ont montré la complexité des stratégies d'alimentation de cette espèce qui niche dans l'archipel subantarctique de Crozet. Le gradient latitudinal en $\delta^{13}\text{C}$ de l'océan Austral indique que : (i) les oiseaux immatures mâles et femelles s'alimentent en zone subtropicale, mais (ii) les mâles, pas les femelles, changent de stratégie quand ils deviennent reproducteurs et vont prospecter alors les eaux subantarctiques, induisant ainsi une ségrégation spatiale entre les sexes. Enfin, (iii) Contrairement aux femelles, un effet de l'âge a été mis en évidence chez les mâles, seuls les vieux individus se nourrissant en Antarctique. La mesure concomitante des contaminants sanguins chez ces albatros a mis en évidence des gradients latitudinaux de biodisponibilité de ces molécules et éléments, à savoir que les grands albatros se nourrissant en zone subtropicale sont moins exposés aux pesticides mais sont plus contaminés par le mercure que les individus prospectant les eaux subantarctiques.

Le second exemple, celui des mâles d'otaries à fourrure antarctiques de Kerguelen, montre comment la signature isotopique d'un tissu métaboliquement inerte nous apporte des informations sur l'écologie à très long terme à l'échelle individuelle. L'analyse isotopique séquentielle des vibrisses (jusqu'à 111 dosages sur une seule vibrisse) a montré une succession de cycles réguliers de grandes amplitudes et synchrones entre $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ indiquant un changement périodique des zones d'alimentation associé à un changement progressif de régime alimentaire. La comparaison des vibrisses d'individus différents montrent de grandes variations isotopiques, illustrant ainsi le concept de spécialisation individuelle au sein d'une même population. Ces cycles sont annuels et correspondent à l'alternance reproduction-migration de chaque individu. En moyenne les vibrisses ont enregistré 4.8 années de la vie trophique des animaux. Elles sont de véritables tissus archives qui collectent des informations pendant même les périodes les plus cryptiques de la vie des otaries, que ce soit leur comportement alimentaire pendant la période hivernale ou l'ontogénie de leurs stratégies migratoires.

Variabilité spatiale de la composition isotopique ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) d'organismes benthiques le long du plateau continental du Golfe de Gascogne

SCHAAL-1 Gauthier, GRALL-2 Jacques, NEROT-1 Caroline, MORTILLARO-1,3 Jean-Michel, CHOUVELON-1,3 Tiphaine, LE BRIS-3 Hervé

1- Laboratoire des Sciences de l'Environnement Marin UMR 6539 - Université de Bretagne Occidentale - Institut Universitaire Européen de la Mer - Rue Dumont d'Urville - 29280 PLOUZANE

2- Observatoire du Domaine Côtier UMS 3113 – Université de Bretagne Occidentale - Institut Universitaire Européen de la Mer - Rue Dumont d'Urville - 29280 PLOUZANE

3- Laboratoire Ecologie et Santé des Ecosystèmes - UMR985Agrocampus Ouest - 85 rue de Saint-Brieuc CS 84215 - 35042 Rennes Cedex

Le traçage isotopique naturel est de plus en plus utilisé en écologie pour mettre en évidence les grands gradients environnementaux, et leurs effets sur le fonctionnement des communautés associées. Ce travail présente les résultats de plusieurs campagnes océanographiques réalisées dans le nord du Golfe de Gascogne, visant à mettre en évidence les effets du gradient de profondeur sur l'alimentation des organismes benthiques associés au plateau continental. La comparaison de deux baies côtières contrastées, la Baie de Vilaine et la Rade de Brest, permet de mettre en évidence une influence variable des apports fluviaux, dont les effets sur les bas niveaux trophiques restent perceptibles à des profondeurs de plus de 30m pour la première, alors qu'ils sont négligeables pour la seconde. Au-delà de la zone d'influence des apports fluviaux, on observe une évolution inattendue de la composition isotopique des bivalves aux profondeurs les plus importantes, pouvant s'expliquer soit par une sélection très marquée d'une fraction appauvrie en ^{15}N de leur nourriture, soit par un fractionnement isotopique négatif entre matière organique en suspension et bivalves. L'analyse des tendances isotopiques le long du gradient de profondeur chez les prédateurs (poissons démersaux et crustacés benthiques), ainsi que des données complémentaires de composition en acides gras, suggère que ces deux phénomènes coexistent certainement. L'identification de leurs importances relatives dans la composition isotopique des consommateurs benthiques est dès lors une nécessité dans l'optique d'utiliser l'outil isotopique à des fins d'écologie trophique dans ces écosystèmes.

Géochimie des Grands Fonds

Laurie Reisberg (keynote), CRPG, Nancy

L'analyse isotopique d'osmium et son application aux échantillons marins : où en sommes-nous aujourd'hui ?

Olivier Rouxel, Ifremer Brest

Biogeochemical Cycling of Iron Isotopes at Loihi Seamount

Ewan Pelleter, Ifremer Brest

Signature en terres rares des dépôts de manganèse riches en métaux du Sud-Ouest Pacifique : Nature de l'hydrothermalisme

Jean-Alix Barrat, IUEM Brest

Le dosage des terres rares et des autres éléments lithophiles dans les péridotites par ICP-MS

Yves Fouquet, Ifremer Brest

Éléments en trace dans les minéralisations hydrothermales océaniques

L'analyse isotopique d'osmium et son application aux échantillons marins : où en sommes-nous aujourd'hui ?

REISBERG-1 Laurie, ZIMMERMANN-1 Catherine

1- CRPG, UMR 7358 CNRS-UL, BP20- 54501 Vandoeuvre les Nancy Cedex

A cause de ses propriétés géochimiques singulières (caractère chalcophile, sidérophile et organophile; compatibilité lors de la fusion partielle du manteau), l'osmium offre des possibilités uniques pour l'étude d'une grande diversité d'échantillons marins, comprenant péridotites abyssales, basaltes, sulfures, sédiments détritiques, authigènes et organiques, et l'eau de mer. Cette présentation vise à démontrer qu'au cours des années récentes, les difficultés analytiques freinant l'utilisation de cet outil exceptionnel ont été résolues et que son exploitation est maintenant à la portée de tout laboratoire ayant la capacité de mesurer les isotopes radiogéniques.

Le couple radiométrique ^{187}Re - ^{187}Os a été utilisé en géochimie depuis bientôt une trentaine d'années, en tant que traceur de source et outil de datation. Cependant, il garde la réputation d'un système isotopique "difficile" et pour cette raison son exploitation reste limitée à un nombre restreint de laboratoires. Il est vrai que ce système présente des vrais challenges analytiques. Parmi les plus importants est le fait que les teneurs d'osmium dans la plupart des échantillons terrestres sont extrêmement faibles, mais aussi très variables (de l'ordre de 3000 pg/g dans des péridotites, 30 pg/g dans des sédiments détritiques, 0.01 pg/g dans l'eau de mer). Une autre difficulté majeure est la multiplicité des états d'oxydation de l'osmium, qui complique son traitement chimique. En plus, la forme stable sous des conditions oxydantes, l' OsO_4 , est volatile à des températures faibles (température d'ébullition $\sim 130^\circ\text{C}$), ce qui empêche l'utilisation de la plupart des techniques classiques de digestion d'échantillon, notamment la dissolution dans des mélanges d'acides oxydants dans des béchers en téflon. Finalement, la détermination de la composition isotopique de l'osmium par spectrométrie de masse est compliquée par son très haut potentiel d'ionisation, empêchant son analyse en forme d'ions positifs (Os^+) par thermo-ionisation.

L'exposé retracera l'histoire des développements techniques qui ont permis de surmonter ces difficultés analytiques, permettant actuellement l'analyse isotopique précise de quantités très faibles ($< 1\text{pg}$) d'osmium. Ces avancés incluent le développement de techniques de digestion pour contourner le problème de la volatilité de l' OsO_4 (tubes de Carius, four HPA, fusion NiS...) et la mise en place de techniques simples d'extraction liquide-liquide (brome liquide, tétrachlorure de carbone...) qui remplacent les méthodes longues et laborieuses de distillation utilisées auparavant. La percée majeure qui était l'application de la technique de thermo-ionisation d'ions négatifs (NTIMS) à l'analyse isotopique d'osmium sera également discutée, ainsi que l'analyse par ICPMS, soit in situ soit en solution. Le couplage de l'analyse isotopique de l'osmium avec la détermination des teneurs en tous les éléments du groupe de platine (Os, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd) sera présenté. Les complexités spécifiques à l'analyse à haute précision de l' ^{186}Os , fils du ^{190}Pt et qui montre des variations isotopiques beaucoup plus subtiles que celles de l' ^{187}Os , seront aussi évoquées.

Biogeochemical Cycling of Iron Isotopes at Loihi Seamount

ROUXEL-1 Olivier, GLAZER-2 Brian, BACONNAIS-3 Isabelle, CHEVER-3 Fanny, GERMAIN-1 Yoan, PONZEVERA-1 Emmanuel, TONER-4 Brandy, EDWARDS-5 Katrina

- 1- IFREMER, Dept. of Deep-sea Physical Resources and Ecosystems, Centre de Brest, 29280 Plouzané, France
- 2- Univ. of Hawaii, Dept. of Oceanography, Honolulu, HI 96822, USA
- 3- IUEM, University of Brest, 29280 Plouzané, France
- 4- Univ. of Minnesota, Dept. of Soil, Water, and Climate, USA
- 5- USC, University of Southern California, Geomicrobiology Group, Los Angeles, California 90089-1695, USA

Deep-sea hydrothermal systems such as the Loihi Seamount hydrothermal field (Hawaii, Pacific Ocean) provide ideal environments in which to test hypotheses on biotic vs. abiotic origin of both modern and ancient seafloor iron-oxide deposits. Here, we applied Fe isotope systematics of hydrothermal fluids and Fe-oxide precipitates to study biogeochemical cycling of iron at Loihi seamount. Warm hydrothermal fluids (<60°C) and seafloor iron-rich microbial mats were recovered using the DSV Jason II while hydrothermal plumes were recovered using CTD hydrocasts. Iron isotope composition of warm hydrothermal fluids yielded $\delta^{56}\text{Fe}$ values near $0.1\pm 0.2\text{‰}$ that are indistinguishable from basalt values. Suspended iron oxide particles and seafloor iron-rich deposits at Loihi summit yielded systematically positive $\delta^{56}\text{Fe}$ values. The enrichment in heavy Fe isotopes between 1.05 to 1.43‰ relative to Fe(II) in the vent fluids is slightly higher than those obtained for abiotic Fe oxidation (around 0.9‰) and slightly lower than for bacterial Fe oxidation at circum neutral pH (around 1.5‰). Mass balance considerations also imply that the extent of Fe(II) oxidation is very limited in the vicinity of the vents (<20%) and that most Fe(II) is oxidized later in the water column. These results are consistent with the low oxygen content of seawater (i.e. summit of Loihi is located in the OMZ) and low rate of abiotic Fe oxidation. In contrast, inactive mats recovered at the base of the Loihi Seamount (~ 5000m depth) have distinctly negative Fe isotope values between -0.3 to -1.5‰. These negative values are best explained by near-complete oxidation of isotopically light Fe(II) source. These results, together with the significant enrichment in Mn-oxides relative to the warm mats, are consistent with the higher oxygen level in deep seawater and suggest extensive microbial Fe(II) oxidation below seafloor. We also investigated the Fe isotopic composition of the hydrothermal plume at Loihi Seamount and results show a striking decrease in $\delta^{56}\text{Fe}$ values of dissolved Fe due to increased extent of Fe-oxide precipitation in the dispersing plume. Hence, the isotopic signature of the hydrothermal iron flux is not unique and largely controlled by plume processes that modify source vent-fluid compositions.

Overall, the Fe isotope compositions of microbial mats and plume particles at Loihi Seamount display a remarkable range between -1.2 to 1.6‰ which indicates that Fe isotope compositions of hydrothermal Fe-oxide precipitates are particularly sensitive to oxygen levels in the local environment where they form, and are less sensitive to abiotic vs. biotic origins. Hence, the Loihi hydrothermal ecosystem provides an important modern analogue for testing new hypotheses about the biogeochemical cycling of Fe in anoxic and Fe-rich early Earth oceans.

Signature en terres rares des dépôts de manganèse riches en métaux du Sud-Ouest Pacifique : Nature de l'hydrothermalisme

PELLETER-1 Ewan, JOSSO-1 Pierre, FOUQUET-1 Yves, BOLLINGER-2 Claire, ETOUBLEAU-1 Joël, CHERON-1 Sandrine

1-Ifremer c/Brest, Laboratoire de Géochimie et Métallogénie, Plouzané, France

2-IUEM, UMS 3113, Plouzané, France

Plusieurs dépôts hydrothermaux de manganèse riches en métaux ont été découverts dans le Sud-Ouest Pacifique durant la mission FUTUNA (2010). Ces dépôts se situent entre 800 et 2500m de profondeur et sont clairement contrôlés par d'importantes structures volcaniques. Le volcanisme est dominé par des roches pyroclastiques (ex. Hyaloclastite, tuffite, ponce) à des profondeurs inférieures à 1100m et par des pillows lavas à plus grande profondeur. En surface, les minéralisations se présentent sous forme de croûtes et de concrétions pluridécimétriques alors qu'en subsurface, les oxyhydroxydes Fe-Mn forment un ciment autour de clastes fortement altérés. Trois différents dépôts de manganèse ont été étudiés: les gisements d'Utu Uli, d'Anakele et d'Utu Sega. Les oxyhydroxydes de manganèse (todorokite et birnessite) sont anormalement enrichis en Ni (jusqu'à 4.6%), Co (jusqu'à 2.2%) et Cu (jusqu'à 1.5%). Les spectres de terres rares (REE) des minéralisations d'Utu Uli et d'Anakele sont plats et présentent tous une forte anomalie négative en cérium. Celle-ci est caractéristique de la signature de l'eau de mer et typique des minéralisations de manganèse hydrothermales pauvres en métaux. Les spectres REE des dépôts d'Utu Sega se différencient des précédents par une anomalie négative en cérium beaucoup moins élevée, des rapports La/Yb faibles et une légère anomalie positive en europium. Cette dernière est interprétée comme le témoin d'une activité hydrothermale de haute température généralement associée avec la mise en place de dépôts de sulfures massifs.

Le dosage des terres rares et des autres éléments lithophiles dans les péridotites par ICP-MS

BARRAT-1 Jean-Alix

1- UBO-IUEM, UMR 6538, Place Nicolas Copernic, 29280 Plouzané

Aujourd'hui, la réputation des dosages des éléments traces dans les roches par ICP-MS n'est plus à faire. Une synthèse critique de différentes stratégies d'analyses de péridotites et d'autres roches pauvres en éléments traces lithophiles sera présentée. En particulier, des procédures utilisant un spike élémentaire seront détaillées.

Eléments en trace dans les minéralisations hydrothermales océaniques

FOUQUET-1 Yves

1-Ifremer c/Brest, Laboratoire de Géochimie et Métallogénie, Plouzané, France

Les sulfures hydrothermaux océaniques sont connus pour leurs concentrations en métaux de base (Fe, Cu) et en métaux précieux (Au, Ag). Cependant selon le contexte géodynamique de formation et la nature des roches réagissant avec l'eau de mer ces sulfures peuvent présenter de fortes concentrations en certains métaux rares. Sur les dorsales lentes les minéralisations associées aux roches du manteau se caractérisent par des enrichissements en Ni, Co, Sn, Se. L'interaction entre fluides hydrothermaux et sédiments sur les dorsales sédimentées conduit à un enrichissement en As et Pb. Dans les bassins arrière arc la présence de volcanisme bimodal (basalte, andésite, rhyolites) se traduit par des enrichissements en (In,). Ces éléments se concentrent dans les cheminées hydrothermales mais se dispersent également sur plusieurs dizaines de kilomètres dans les panaches hydrothermaux. Ils ont rarement été dosés dans les fluides hydrothermaux et peu d'études sont menées sur leurs flux dans l'océan profond.

Biogéochimie Marine

François Lacan (keynote), LEGOS Toulouse

L'apport des isotopes du Fer pour l'étude des cycles biogéochimiques dans l'océan

Cyril Abadie, LEGOS Toulouse

Concentrations et compositions isotopiques du fer dans l'océan Austral, secteur Atlantique Sud

Camilla Lienart, EPOC Arcachon

Composition et forçages de la matière organique particulaire dans un système caractérisé par l'apparition saisonnière de mucilage marin

Nicolas Savoye EPOC, Arcachon

La matière organique particulaire estuarienne : origine et forçages aux échelles intra- et multi-systèmes

Swanne Gontharet, Université Lille Nord de France

Characterization of organic matter (OM) sources in tropical intertidal mud banks of French Guiana

Rémi Losno, Université Paris Diderot-IPGP

Signal isotopique du plomb et du néodyme et profils des terres rares dans les retombées atmosphériques de Crozet et de Kerguelen (Océan Indien Sud)

Joana Kolasinski, University of South Florida

Caractérisation de la présence et de la transformation des hydrocarbures issus de la marée noire BP du Deepwater Horizon dans les sédiments profonds et dans la colonne d'eau du Golfe du Mexique

L'apport des isotopes du fer pour l'étude des cycles biogéochimiques dans l'océan

LACAN-1 François, ABADIE-2 Cyril, LABATUT-2 Marie, PRADOUX-1 Catherine,
RADIC-2 Amandine

1- CNRS-LEGOS

2- Université de Toulouse - LEGOS

Le fer est un élément essentiel à la vie. Contrairement aux continents, les océans en sont largement dépourvus. De ce fait, la croissance du phytoplancton (les prairies de nos océans) est limitée par la disponibilité du fer dans de vastes régions de l'océan (notamment le Pacifique Equatorial et l'océan Austral). La production primaire océanique jouant un rôle majeur dans le cycle global du carbone, le cycle océanique du fer est un maillon essentiel du système climatique.

Malgré son importance, son cycle reste assez mal connu, en particulier, ses sources (éoliennes, fluviales, sédimentaires et hydrothermales) ainsi que son cycle au sein de l'océan, notamment les interactions entre les différentes phases du fer, dissoutes et particulaires. Alors que d'intenses recherches ont été conduites sur ces sujets au cours des dernières décennies en se basant sur l'étude des concentrations de fer, il est aujourd'hui possible de s'intéresser au cycle des isotopes du fer dans l'océan. Ces isotopes apportent des informations nouvelles, inaccessibles par des mesures de concentrations, sur la nature ou l'intensité des processus biogéochimiques.

Nous présenterons dans un premier temps l'ensemble du protocole analytique, du prélèvement à la mesure sur MC-ICPMS. Nous présenterons ensuite des sections de compositions isotopiques de fer dissous et particulaire, dans les océans Atlantique Sud et Austral (campagne Bonus/Goodhope et KEOPS1) et Pacifique Equatorial (campagne EUcFe).

Que ce soit le long des marges de Papouasie Nouvelle Guinée ou d'Afrique du Sud, ou au contact du plateau de Kerguelen, ces données ont permis de mettre en évidence l'existence d'une source sédimentaire de fer dont le processus - la libération non réductrice de fer dissous - était jusque-là ignoré. Cette source pourrait être importante à l'échelle globale.

Par ailleurs, un fort minimum de composition isotopique (fer léger) à des profondeurs intermédiaires (entre 200 et 1000m) est observé le long du méridien de Greenwich depuis la latitude du Cap de Bonne Espérance jusqu'à la gyre de Weddell (58°S). L'interprétation de ce signal sera discutée.

Nous verrons que les informations apportées par ce nouveau traceur concernent non seulement le cycle du fer, mais aussi plus largement les cycles biogéochimiques océaniques en général.

Concentrations et compositions isotopiques du fer dans l'océan Austral, secteur Atlantique Sud

ABADIE-1 Cyril, LACAN-1 François, RADIC-1 Amandine, POITRASSON-2 Franck

1- LEGOS (CNRS/UPS/IRD/CNES), Observatoire Midi Pyrénées, F-31400, Toulouse, France

2- GET (CNRS/IRD/UPS), Observatoire Midi Pyrénées, F-31400, Toulouse, France

Le fer est un élément limitant pour la croissance du phytoplancton, et plus spécifiquement dans les zones "High Nutrient Low Chlorophyll" (HNLC). Il a été suggéré que les apports des aérosols ainsi que des sédiments (via la dissolution réductrice du fer depuis les particules des sédiments anoxiques) étaient les principales sources de fer dans la colonne d'eau. Cependant de récentes études ont montré que le fer libéré depuis les particules en condition non réductrices dans les bassins océaniques oxiques est une autre source potentiellement importante de fer à l'océan.

Nous avons mesuré les concentrations et les compositions isotopiques de fer à la fois dans la fraction dissoute ($<0.4\mu\text{m}$) et dans la fraction particulaire ($>0.4\mu\text{m}$) de l'eau de mer à 5 stations de la mission BonusGood-Hope (2008) dans la partie Atlantique Sud de l'océan Austral.

Les concentrations en fer dissous et particulaire varient respectivement de 0.05 à 0.72 nmol.L⁻¹ et de 0.13 à 4.65 nmol.L⁻¹. Les compositions isotopiques de fer varient de -0.74‰ à 0.47‰ dans la fraction dissoute et de -0.04‰ à 0.32‰ dans la fraction particulaire.

La composition isotopique du fer particulaire (en moyenne de $+0.11\pm 0.15\%$, 2SD, proche de la valeur crustale de $0.07\pm 0.02\%$), ainsi que la forte corrélation entre les concentrations de fer et d'aluminium particulaire suggère une origine à dominance lithogénique des particules.

Les différences entre les compositions isotopiques du fer dissous et du fer particulaire est en moyenne de +0.16 ‰ pour les échantillons les plus profonds proches de la marge sud-africaine montrent un enrichissement en isotopes lourds dans la fraction dissoute par rapport à la fraction particulaire. Ce résultat permet de mettre en évidence la libération non-réductrice de fer depuis les sédiments sur la marge sud-africaine.

Un minimum en composition isotopique de fer dissous (de $-0.74 \pm 0.07\%$, à $-0.17 \pm 0.07\%$) se retrouve sur toutes les stations à des profondeurs intermédiaires. Ce minimum pourrait être relié à la reminéralisation de la matière organique aux profondeurs intermédiaires ainsi qu'à un signal de marge continentale où les conditions réductrices des sédiments dues à l'accumulation de matière organique entraîneraient la libération de Fe(II) dissous isotopiquement léger.

Composition et forçages de la matière organique particulaire dans un système caractérisé par l'apparition saisonnière de mucilage marin

LIENART-1 C., SUSPERREGUI-2 N., BICHON-1 S., MONPERRUS-3 M.,
CAVALHEIRO-3 J., CHARLIER-1 K., THIAO LAYEL-1 L., BOURRASSEAU-1 L.,
ROUAUD-3 V., DEL AMO-1 Y., SAVOYE-1 N.

1- Université de Bordeaux, UMR EPOC, Station Marine d'Arcachon, France.

2- IMA (Institut des Milieu Aquatiques), Bayonne, France.

3- Université de Pau et des Pays de l'Adour, UMR PREM, Anglet, France.

Les écosystèmes côtiers sont le siège de nombreuses interactions de par leur positionnement à l'interface continent/océan. La matière organique particulaire (MOP) y joue un rôle clé car elle est à la base du réseau trophique et est impliquée dans de nombreux processus physiques et biogéochimiques. La concentration et la diversité de la MOP sont soutenues par 1) l'enrichissement en nutriments continentaux qui augmentent la production primaire, 2) l'apport continental de MOP d'origine terrestre, aquatique ou anthropique.

La côte Basque est un système caractérisé par l'apparence d'un mucilage visqueux (probablement issu de l'agglomération de TEP) localement désigné sous le terme de « liga ». Il apparaît principalement en période printanière et également depuis quelques années de la fin de l'été à la fin de l'automne. Dans ce contexte, notre étude a pour but 1) d'estimer la composition de la MOP et d'en déterminer l'origine au sein de ce système particulier, 2) d'investiguer le lien entre MOP et liga et 3) de déterminer les paramètres forçant la composition de la MOP sur un cycle annuel.

Trois profondeurs de la colonne d'eau (surface, sub-surface, fond) ont été échantillonnées sur deux sites, l'un fortement et l'autre faiblement impacté par le liga à une fréquence mensuelle voir bi-hebdomadaire en période d'apparition du liga. L'eau de mer a été prélevée d'Avril 2013 à Juin 2014 afin d'en déterminer les paramètres de la MOP (COP, NOP, MES, chlorophylle a, ratio N/C $\delta^{13}C$ et $\delta^{15}N$) et paramètres accompagnateurs (Température, salinité sels nutritifs ...). Les eaux de l'Adour, de sortie de station d'épuration (STEP) ainsi que le liga pur ont été prélevées comme sources potentielles à la MOP côtière.

Les signatures élémentaires (ratio N/C) et isotopiques ($\delta^{13}C$ et $\delta^{15}N$) sont déterminées sur la MOP et ses sources potentielles (MOP continentale, MOP anthropique, liga et phytoplancton). La contribution relative de chaque source à la composition de la MOP est estimée à partir d'un modèle de mélange (SIAR). Les paramètres forçant la composition de la MOP (débits de l'Adour, salinité, température, concentration en sels nutritifs...) sont mis en relation avec la signature de la MOP par le biais d'analyses multivariées.

La matière organique particulaire estuarienne : origine et forçages aux échelles intra- et multi-systèmes

SAVOYE-1 N., DE LARY DE LATOUR-1 H., LIENART-1 C., CANTON-1,2 M., CHARLIER-1 K., DINDINAUD-1 F., DUBOIS-1 S., ETCHEBER-1 H., GORSE-1 L., KRAFFE DE LAUBAREDE-3 E., MARRON-1 L., MODERAN-4,5 J., NZIMANDOUKOU-1 E., POLSENAERE-1,6 P., TREGUER-3 P., DAVID-1 V.

- 1- UMR EPOC, Université de Bordeaux / CNRS
- 2- Université de Québec à Montréal
- 3- UMR LEMAR, Université de Bretagne Occidentale / CNRS
- 4- Romberg Tiburon Center, San Francisco State University
- 5- UMR LIENSs, Université de La Rochelle / CNRS
- 6- LER des Pertuis Charentais, IFREMER

Les estuaires, traits d'union entre continent et océan, ne sont pas seulement une zone de transit du matériel continental vers l'océan ni seulement une zone de mélange entre matériel continental et matériel marin mais sont aussi le lieu de nombreux processus autochtones (reminéralisation, sédimentation, remise en suspension, production primaire, etc.) dans lesquels est impliquée la matière organique particulaire (MOP). Dans les estuaires, cette matière est donc composée d'un mélange hétérogène et complexe de matière autochtone et allochtone, d'origine aquatique et terrestre. De nombreux facteurs environnementaux, liés aux processus décrits ci-dessus, peuvent en modifier la composition (météorologie et climat, débits, marée, turbidité, etc.). Dans ce contexte de multiplicité des sources de MOP et de forçages associés à sa composition, cette étude a pour objectif de quantifier les contributions relatives des différentes sources à la composition de la MOP et de mettre en évidence les forçages environnementaux pouvant expliquer les variations spatio-temporelles de cette composition. Une approche isotopique et élémentaire combinée à une approche statistique a été développée et appliquée à de nombreux jeux de données concernant 16 estuaires (dans leur partie fluviale et/ou haline) des façades Manche et Atlantique françaises. Ces estuaires représentent des gradients de climat (latitude), de débit, de turbidité, de production primaire, etc.

Deux principales typologies d'estuaires apparaissent : 1) des estuaires peu turbides à forte saisonnalité (MOP dominée alternativement par le phytoplancton en été et le matériel terrestre en hiver) et dont les forçages associés sont principalement liés à la température (saisonnalité, production primaire) et aux débits (apport de matériel terrestre de l'amont) pour la partie fluviale (e.g Loire), auxquels s'ajoutent le mélange des masses d'eaux pour la partie haline (e.g. Seine, Aulne, Elorn) ; 2) des estuaires à faible saisonnalité dont la MOP est très fortement dominée par du matériel terrigène réfractaire (e.g. estuaires turbides girondins) et/ou labile (e.g. Charente, estuaires peu turbides du bassin d'Arcachon) et dont l'hydrodynamique et l'hydrodynamique sédimentaire (formation du bouchon vaseux, débits) jouent un rôle forçant majeur. D'autres facteurs (nature et occupation des sols des bassins versant, géomorphologie) pourraient également expliquer les variations des compositions annuelles moyennes à l'échelle inter-systèmes.

Characterization of organic matter (OM) sources in tropical intertidal mud banks of French Guiana

GONTHARET-1 Swanne, MATHIEU-2 Olivier, DENIS-3 Lionel, LESOURD-4 Sandric, LEVEQUE- Jean, MILLOUX-2 Marie-Jeanne, PHILIPPE-1 Sylvie, CAILLAUD-1 Jacinthe, GARDEL-1,5 Antoine

1- LOG, INSU-CNRS UMR 8187, Université Lille Nord de France, ULCO, 32 avenue Foch, 62930 Wimereux

2- Biogéosciences, CNRS-UMR 6282, Université de Bourgogne, 6 boulevard Gabriel, 21000 Dijon, France

3- LOG, INSU-CNRS UMR 8187, Université Lille Nord de France, USTL, 28 avenue Foch, 62930 Wimereux

4- M2C, CNRS UMR 6143, Université de Caen-Basse Normandie, 24 rue des tilleuls, 14000 Caen, France

5- CNRS-Guyane, USR 3456, 2 avenue Gustave Charlery, 97300 Cayenne, French Guian

The French Guiana coast is a shoreface region downdrift of the Amazon River, where enormous quantities of inorganic and organic materials are exchanged with the Atlantic Ocean. The rapid accumulation of these materials forms highly unstable shore-attached mud banks, which migrate northwestward through successive depositional and erosional cycles. The temporary emersion of mudflats, which depends on tidal cycles and bed elevation, permits rapid biological colonization and stabilization by microphytobenthos and opportunistic mangroves (i.e. *Avicennia germinans*).

Intense erosion/deposition cycles and the potential biological colonization of the mud banks lead to the accumulation and remineralization of organic matter (OM), thus playing a key role in global biogeochemical cycles. As the sources of sedimentary OM determine its composition, and thus its susceptibility to remineralization, it is essential to assess the relative contribution of each potential OM source to the sedimentary pool. The sources of bulk sedimentary OM were characterized by C and N elemental and isotopic analyses of four sediment cores, together with samples from three potential OM sources (mangrove plants, suspended particulate matter (SPM) and microphytobenthos), all collected from the landward face of the non-vegetated Macouria mud bank (French Guiana). The relative contributions of mangrove plants, SPM and microphytobenthos were estimated using a three end-member mixing model based on [TN/TOC] atomic ratios and $\delta^{13}\text{C}$ values. The low TOC and TN contents measured in sediments from the intertidal Macouria mud bank showed significant variations in relation to depth and sampling site, revealing that OM sources varied in space and time within this mud bank. Even if sedimentary OM is mostly controlled by SPM, variable contributions from terrigenous C3 mangrove plants and microphytobenthos were also identified. These variations, in particular for microphytobenthos, could be explained by topography and bed elevation, which decrease submersion time and increase desiccation.

These results constitute a preliminary work, which will be completed by those obtained in a new project BIOBANK (accepted in 2014 by French CNRS). One goal of this project is to determine the biogeochemical processes, which control the degradation of sedimentary OM (including the characterization of OM sources, the identification of the OM recycling processes and sediment-water exchanges, the calculation of the relative fluxes of inorganic components at the sediment-water interfaces) and consequently the availability of nutrients for primary producers (especially microphytobenthos). A fieldwork was realized in four parts of the intertidal Amana mud bank of French Guiana characterized by various times of air-exposure, degrees of mud compaction and stages of biological colonization.

Signal isotopique du plomb et du néodyme et profils des terres rares dans les retombées atmosphériques de Crozet et de Kerguelen (Océan Indien Sud)

LOSNO-1-2, Rémi; HEIMBURGER-2, Alexie; COGEZ-1, Antoine; MONNA-3, Fabrice;
GAILLARDET-1, Jérôme

1- IPGP

2- LISA, UMR CNRS 7583, Université Paris Diderot, Paris-Est

3- ArTéHiS, UMR CNRS, Université de Bourgogne

Les profils des terres rares ainsi que les rapports isotopiques du plomb et du néodyme ont été mesurés dans une cinquantaine d'échantillons de dépôt atmosphérique prélevés de façon continue entre 2008 et 2010 au Sud de l'Océan Indien en se basant sur les archipels de Crozet et de Kerguelen. Les signaux reçus permettent d'attester sans équivoque l'influence prépondérante de la Patagonie sur Kerguelen alors que Crozet est soumis majoritairement à un apport Africain. Pendant l'hiver, on assiste au mélange de ces deux sources dans les retombées des deux sites de prélèvement. L'acquisition de résultats fiables a nécessité la maîtrise parfaite de la contamination des échantillons ainsi que la mise au point d'un protocole de préconcentration des échantillons d'un facteur qui a pu aller jusqu'à 1000.

Caractérisation de la présence et de la transformation des hydrocarbures issus de la marée noire BP du Deepwater Horizon dans les sédiments profonds et dans la colonne d'eau du Golfe du Mexique

KOLASINSKI-1 Joanna, ROSENHEIM-1 Brad E.

1- College of Marine Science, University of South Florida, USA

En Avril 2010, l'explosion de la plate-forme du Deepwater Horizon (puits Macondo, nord du Golfe du Mexique) a engendré le déversement de pétrole brut composé d'une variété de composés hydrocarbonés à grande profondeur (1500m). Nous avons mesuré conjointement l'abondance de l'isotope stable du carbone ($\delta^{13}C$), du radiocarbone ($\Delta^{14}C$) et employé la technique de pyrolyse graduelle dans le but de tracer le transfert de carbone dans le milieu marin (colonne d'eau et sédiments). Cependant la variabilité des paramètres biogéochimiques en relation avec les processus océanographiques et côtiers (influence des apports du fleuve Mississippi) sont encore mal compris au sein de cette région et seules quelques valeurs de $\Delta^{14}C$ pré-marée noire sont connues. Après avoir dressé une estimation du budget carbone lié à la catastrophe, nous présenteront les données de deux campagnes océanographiques menées en 2012 et 2013. Nous avons mis en évidence la présence localisée d'une masse d'eau à une profondeur de 1000m présentant une anomalie de concentration en carbone inorganique dissout. Les progrès réalisés sur le traçage du pétrole brute dans les carottes de sédiments profonds (~ 0-70 cm, carbone organique sédimentaire) et la colonne d'eau (carbone inorganique dissout) sera discuté et la production de données de base en vue d'une future marée noire sera soulignée.

Paléocéanographie

Bruno Malaizé (Keynote), EPOC Bordeaux

Les isotopes stables des carbonates en paléoclimatologie/paléocéanographie

François Thil, LSCE Gif-sur-Yvette

Mesure isotopique du bore dans les biocarbonates, par LA-MC-ICPMS

Charlotte Skonieczny, Ifremer Brest

A million years of saharan dust deposits recorded off West Africa

Stephan Lalonde, IUEM Brest

Trace element evolution of seawater through geological time as revealed by Precambrian iron formations

Les isotopes stables des carbonates en paléoclimatologie/paléocéanographie

MALAIZE-1 Bruno

1- Université Bordeaux, Laboratoire EPOC

Les périodes glaciaires et interglaciaires qui jalonnent le climat du Quaternaire ont laissé des traces physiques dans notre environnement, en modelant les paysages. D'autres paramètres de ces changements climatiques, tels que les températures de l'atmosphère ou des océans, la quantité de glace continentale, l'intensité des précipitations, se sont imprimés de façon plus subtile dans la chimie de certains carbonates terrestres (spéléothèmes) ou marins (tests de micro-organismes, tels les foraminifères).

Nous présenterons ici les principes de la reconstitution de ces paramètres climatiques à travers l'analyse de la composition isotopique ($\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$) d'archives terrestres, mais surtout marines. Nous verrons, par exemple, comment ces analyses sur les tests de divers foraminifères permettent de retrouver un état physique (température, salinité) de l'océan environnant aux périodes considérées du passé. Nous soulignerons la fiabilité de chacune de ces reconstitutions, et les intégrerons dans des exemples choisis de conditions climatiques très particulières, comme par exemple le dernier maximum glaciaire, ou encore les variations rapides du climat. Ces modifications des conditions océanographiques locales seront ensuite intégrées dans des cartes mondiales et discutées au regard des autres changements climatiques et environnementaux reconnus dans l'atmosphère ou sur les continents. Nous verrons que des conditions climatiques moyennes de la planète doivent toujours être pondérées par des changements locaux, qui parfois enregistrent des changements très différents.

En guise de conclusion, nous présenterons les nouvelles techniques analytiques mises en œuvre depuis peu afin de lever les verrous scientifiques liés aux incertitudes des reconstitutions de ces paramètres climatiques (telle que la température) à travers la géochimie des carbonates.

Mesure isotopique du bore dans les biocarbonates par LA-MC-ICPMS

THIL-1 F., DOUVILLE-1 E., BLAMART-1 D., ASSAILLY-1,2 C.

1-LSCE

2-LOCEAN

Le LSCE développe actuellement l'analyse isotopique in-situ par ablation laser. Cette étude se focalise dans un premier temps sur la géochimie isotopique du bore dans les (bio)carbonates afin d'atteindre une résolution permettant, par exemple, l'étude des variations géochimiques saisonnières et interannuelles, ou d'aborder les processus de calcification (biominéralisation). Quelques exemples seront présentés.

I/ Optimisation du signal

Le spectromètre utilisé est le MC-ICPMS Neptuneplus, couplé à un système d'ablation laser NWR193.

L'optimisation des paramètres laser et du spectromètre, (voir le tableau ci-dessous), est réalisée par des mesures sur deux standards certifiés (NIST610, NIST612), et sur les poudres compactées de carbonates de référence JCp-1 et Jct-1 (Gutjahr et al. 2014).

	Paramètres	Effet sur le signal	Commentaires
LASER NWR193	Fréquence de tir	directement proportionnel	Ces trois paramètres sont liés entre eux par la profondeur $p=f*D/v$. Le signal va décroître avec la profondeur.
	Diam. de faisceau	proportionnel à la surface ablatée	
	vitesse de raster	le signal augmente avec la vitesse	
	Energie	à optimiser	
	gaz hélium	à optimiser < 1L/min	
MC- ICPMS Neptune Plus	sample gaz	à optimiser à chaque séance	La somme des débits de ces deux gaz donne un point maximum en signal
	Type de cônes	L'utilisation de la "jet" permet de gagner un facteur 2 sur la sensibilité par rapport aux cônes classiques	Plus on augmente la quantité de matière ablatée, plus les cônes s'encrassent rapidement
	Résolution	l'argon 4+ interfère sur le 10B. la moyenne résolution permet de mieux séparer cette interférence, d'où un meilleur blanc sur le 10B mais une perte d'environ la moitié du signal.	

II/ Optimisation du traitement des signaux bruts pour calculer les valeurs « delta ».

Le tableau ci-dessous récapitule les traitements appliqués pour passer des signaux bruts (en volts) aux valeurs isotopiques du bore, exprimées en delta ($\delta^{11}B$ en ‰).

Traitement du signal	Observations	Commentaires
soustraction du blanc	Lié à l'interférence Ar4+, le ratio 11B/10B est sous-estimé, la soustraction du blanc a tendance à augmenter le ratio	pour des concentrations très différentes, la soustraction est indispensable. Il faut donc prévoir pendant la séquence un temps d'attente avant chaque ablation
suivi de la dérive machine	le ratio évolue beaucoup que ce soit au cours des premières heures de mesure ou au cours de l'encrassement des cônes	pour pallier la dérive machine, on mesure régulièrement les standards (NIST 610 et 612) qui nous servent de références pour calculer les $\delta^{11}B$

III/ Résultats obtenus

Reproductibilité des mesures : sur une période de temps de l'ordre de la demi-journée, la dérive machine est de l'ordre de 0.5‰, ce qui nous permet de recalibrer les mesures avec une précision du même ordre.

Justesse des mesures : lors de la comparaison des standards entre eux, il demeure un biais isotopique systématique non expliqué. Pour valider et calculer des valeurs $\delta^{11}B$ obtenues par LA-MC-ICPMS, des analyses « bulk » sont donc réalisées parallèlement pour recalibrer les variations isotopiques mesurées par le couplage LA-MC-ICPMS.

A million years of saharan dust deposits recorded off West Africa

SKONIECZNY-1,2 Charlotte, BORY-1 Aloys, BOUT-ROUMAZEILLES-1 Viviane, ABOUCHAMI-3 Wafa, GALER-3 Stephen, BASSOULLET-4 Claire, LIORZOU-4 Céline, NONNOTTE-4 Philippe, GROUSSET-5 Francis, MALAIZE-5 Bruno.

- 1- UMR CNRS 8217 Géosystèmes, Université Lille-1, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France
- 2- IFREMER, Département Géosciences Marines, 29280 Plouzané, France
- 3- Max Planck Institute for Chemistry, P.O. Box 3060, 55020 Mainz, Germany
- 4- IUEM, Université de Bretagne Occidentale, Brest, France
- 5- UMR/CNRS 5805 EPOC, Université Bordeaux-1, Talence, France

Every year, several hundreds teragrams of dust are emitted from the Sahara and Sahel regions and deposited, for the most part, in the Northeastern Atlantic Tropical Ocean (NETAO). These aeolian inputs are recorded in the marine sediments of the NETAO, which contain archives of past dust emissions and transport over the Quaternary (and beyond). Past modifications of dust characteristics in these sedimentary archives can provide precious information on changes of environmental conditions in source areas (aridity or weathering intensities), as well as on changes in the characteristics of their atmospheric transport (wind pathways and strength). The core MD03-2705, located off Mauritania, was retrieved from a bathymetric dome 300 meters above the surrounding seafloor (18°05N; 21°09W; 3085m water depth). Considering this particular environmental setting, the terrigenous fraction in this record is assumed to be predominantly of aeolian origin. This 37m-long core provides a continuous record of the aeolian terrigenous deposits in this region over the last 1.1Ma. Here we document changes in these terrigenous supplies to the NETAO throughout the entire record using a multi-proxy analyses of the carbonate-free fraction of the sediment including dust fluxes, grain-size and clay mineralogy. Important shifts in the measured proxies, suggesting major reorganization of particle transport regimes and provenance are observed, particularly during some key climate transitions such as terminations. The latter are currently investigated in greater details and completed with additional geochemical measurements (major and trace elements as well as Sr & Nd isotopes). We will discuss the obtained results for levels dated from the MIS 11-12 and MIS5e-6 transition in particular, which will be compared to the last termination characterized by marked changes through the Younger Dryas and the subsequent Early Holocene African Humid Period in our record (Skonieczny et al., in prep.).

Skonieczny, C., Bory, A., BoutRoumazeilles, et al. (in prep.), Major changes in wind regimes and monsoon intensity over West Africa across the last termination as indicated by the terrigenous supplies to the Northeastern Atlantic Tropical Ocean.

Trace element evolution of seawater through geological time as revealed by Precambrian iron formations

LALONDE-1 Stefan V., ROUXEL-2 Olivier J., KONHAUSER-3 Kurt O.

1- CNRS-UMR6538 Domaines Océaniques, Institut Universitaire Européen de la Mer, Technopôle Brest-Iroise, 29280 Plouzané, France

2- Laboratoire Géochimie et Métallogénie, IFREMER, Centre Bretagne, ZI de la Pointe du Diable, 29280 Plouzané, France

3- Department of Earth and Atmospheric Sciences, University of Alberta, Edmonton, AB, T6G 2E3, Canada

Iron oxyhydroxide minerals have precipitated directly from seawater throughout geological time. While such occurrences today are generally restricted to settings strongly influenced by hydrothermalism, during the Precambrian (prior to 541 Ma) iron oxyhydroxide muds accumulated over large areas of the ocean floor to be preserved as iron formation (IF). The Precambrian IF record is extensive, spanning every continent and dating as far back as Earth's oldest known sedimentary deposits. As nearly pure chemical sediments, the precipitates that formed IF captured elemental and isotopic signatures of evolving ancient seawater by sorption and co-precipitation reactions, rendering IF a rich record of ancient Earth's evolving marine geochemistry. That record will be explored here using a database of >3000 chemical and isotopic analyses of IF compiled from literatures sources as well as new analyses. Using phosphorus as an example, partitioning of trace elements between seawater and precursor IF minerals will be examined in terms of how authigenic iron oxide minerals can be employed to back out trace element concentrations in the waters from which they formed. Secular trends (or lack thereof) in the IF record of selected micronutrients (P, Ni, Zn) will then be explored with particular regard to the hypothesis that shifting marine trace element availability guided the evolution of biological demand. Finally, established and emerging trace element proxies for the redox evolution of the ocean-atmosphere system (Cr, U) will be briefly examined in the context of the IF record and recent studies suggesting free oxygen on the early Earth well before the ca. 2.5 Ga Great Oxidation Event.

Développements Analytiques/ Constructeurs

Alkiviadis Gorgiotis, IPGP Paris

Méthode pour la correction de la dérive isotopique après synchronisation interne des signaux des amplificateurs en MC-ICPMS

François-Xavier D'Abzac, Université de Genève

Mesure Isotopique in-situ du Fer par ablation laser femtoseconde à haute résolution spatiale : Applications à la pyrite et à la magnétite dans les enregistrements sédimentaires précambriens.

Hans- Jürg Jost, Société Thermo

Performance of an isotope ratio infrared spectrometer for simultaneous measurements of carbon and oxygen isotopologues of CO₂

Jean-Yves Henry, Société AMBROSIA Technologies

Analyse quantitative précise en couplage Ablation Laser - ICP-MS sans étalonnage grâce au couplage Ablation Laser désolvateur Aridus II

Carole La, Université de Nantes

Contribution de l'ablation LASER couplée à l'ICP-MS en Paléoclimatologie

Brad Erik Rosenheim , University of South Florida

Analyse isotopique par pyrolyse graduelle de matériel organique sédimentaire : Comment tracer les sources et les mélanges de sédiments au sein des fleuves et des bassins

François Fourel, Université de Lyon

“Purge and Trap” EA-IRMS : Nouvelle donne dans les analyses isotopiques N, C, S et O

Méthode pour la correction de la dérive isotopique après synchronisation interne des signaux des amplificateurs en MC-ICPMS

GOURGIOTIS-1 Alkiviadis

1- Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, Université Paris-Diderot, UMR CNRS 7154, 1 rue Jussieu, 75238 Paris Cedex, France

Au cours des dix dernières années, le couplage entre la spectrométrie de masse multi-collection à source plasma (MC-ICP-MS) et des techniques séparatives (chromatographie liquide ou en phase gazeuse, électrophorèse capillaire...) ainsi que des systèmes d'introduction tels que l'ablation laser, ont ouvert une nouvelle dimension de l'analyse isotopique dans les domaines de la microanalyse et de la spéciation. Ces méthodes de couplage génèrent des signaux avec une intensité variable au cours du temps, appelés signaux transitoires.

La mesure des rapports isotopiques en signaux transitoires révèle souvent une dérive du rapport des signaux isotopiques lors de l'acquisition du signal. Cette «dérive isotopique» est généralement liée à un faible et distinct décalage dans le temps entre les réponses des amplificateurs impliqués dans les chaînes de comptage. Dans ce travail, nous présentons une méthode de synchronisation des signaux isotopiques afin de : 1) quantifier les délais de temps entre les amplificateurs, en utilisant les rapports des signaux isotopiques et 2) corriger la dérive isotopique. La méthode a été testée avec succès sur des mesures isotopiques de plomb obtenues à partir de deux spectromètres de masse, un Neptune et un Nu Plasma et deux configurations (système d'injection en flux continu couplé à une injection directe et une chromatographie en phase gazeuse). Cette méthode a offert une détermination précise du délai entre les différents systèmes d'amplification et une correction efficace de la dérive du rapport isotopique. Les performances des méthodes traditionnellement utilisées pour le calcul du rapport isotopique en signaux transitoires ont également été comparées avant et après correction de la dérive isotopique.

Mesure Isotopique in-situ du Fer par ablation laser femtoseconde à haute résolution spatiale : Applications à la pyrite et à la magnétite dans les enregistrements sédimentaires précambriens

D'ABZAC-1,2,3 François-Xavier, BEARD-1,2 Brian L., JOHNSON-1,2 Clark M.

1-NASA Astrobiology Institute, University of Wisconsin, Madison

2-University of Wisconsin, Department of Geoscience, 1215 W Dayton Street, 53706, Madison, USA

3-Université de Genève, Section Sciences de la Terre, 13 rue des Maraîchers, 1205 Genève, Suisse

Des informations importantes pour la compréhension des paléo-environnements peuvent être enregistrées dans des grains minéraux de quelques dizaines de microns seulement. Ces données sont souvent masquées ou moyennées lors d'analyses en roche totale. D'un autre côté, les isotopes du fer sont de bons traceurs de mécanismes biotiques, abiotiques ainsi que des conditions d'oxydo-réduction lors du dépôt des sédiments et durant la diagénèse. Depuis plus d'une décennie, la mesure in-situ par ablation laser couplée à un spectromètre de masse à source plasma (LA-ICP-MS) n'a cessé de se développer pour la mesure de la composition isotopique des minéraux riches en fer (oxydes, sulfures, silicates). L'émergence des systèmes laser à impulsions ultra-courtes (<1 ps) a permis d'éliminer une grande part du biais analytique grâce à un échantillonnage athermique stoechiométrique et à la production d'aérosols fins, mieux transportés et ionisés dans la torche à plasma. Les performances actuelles atteignent une résolution spatiale de $\approx 6000 \mu\text{m}^3$ avec une incertitude de $\approx 0.24\%$ (2SD) sur le rapport $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ [1,2,3,4]. Nous avons étudié les caractéristiques des particules d'ablation extraites de deux types de cellules d'ablation : un modèle simple volume (Photon Machine « Frames ») et modèle à deux volumes (Photon Machine « HelEx ») [5]. Nous avons également installé de nouvelles résistances sur les cages de Faraday du spectromètre multi-collecteurs (Micromass « Isoprobe ») de l'Université du Wisconsin à Madison. L'extraction rapide des particules grâce à la cellule « HelEx » limite leur agglomération et permet un transport plus régulier des aérosols qui se traduit par un signal plus stable en comparaison de l'utilisation de la cellule « Frames ». Les résistances plus récentes sur les collecteurs (IsotopX, UK) ont un bruit de Johnson réduit qui améliore les statistiques de comptage. Grâce à ces améliorations, nous sommes capables d'acquérir le signal durant 50s seulement (50 cycles de 1s) au lieu de 200s auparavant (40 cycles de 5s) tout en maintenant une erreur interne de 0.10% (2SE) sur le rapport $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$. Le volume d'échantillonnage minimum est ainsi réduit à $\approx 600 \mu\text{m}^3$ et les mesures du $\delta^{56}\text{Fe}$ conservent une reproductibilité à long terme de 0.28% (2SD) sur des pyrites naturelles de tailles inférieure à 60 μm [6]. Nous avons mesuré la composition isotopique du fer dans les pyrites de la séquence sédimentaire du Meteorite Bore Member (Turee Creek Group, Australie Occidentale (2,4-2,2Ga)) dans lesquelles nous avons pu distinguer des variations du $\delta^{56}\text{Fe}$ allant jusqu'à 2‰ au sein de grains de pyrite isolés, et ainsi identifier différentes origines et réservoirs pour le fer [6]. Ces résultats constituent une base robuste de discussion des conditions paléo environnementales aux environs du premier Grand Evènement Oxygénique.

[1] Czaja et al. (2013), Earth Planet. Sci. Lett.; [2] Li et al. (2013), Earth Planet. Sci. Lett.; [3] Steinhofel et al. (2009), [4] Geochim. Cosmochim. Acta; Yoshiya et al. (2012), Precam. Res.; [5] D'Abzac et al. (in press), Geost. Geoanal. Res. [6] D'Abzac et al. (2013), AGU Fall Meeting.

Performance of an Isotope Ratio Infrared Spectrometer for Simultaneous measurements of carbon and oxygen isotopologues OF CO₂

JOST -1 H.J.

1- Thermo Fisher Scientific, Reinach, Switzerland

We are presenting results from a mid-infrared laser-based Isotope Ratio Infrared Spectrometers (IRIS) that is capable of simultaneously determining both $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ isotope ratios of carbon dioxide utilizing a simple, direct absorption approach with a robust multi pass cell and a cryogen free setup.

A simulation of ambient measurement conditions with a 75 ppm/hour change in CO₂ concentration from 350-650 ppm showed a precision of <0.05‰ for both $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ over 24 hours with 30 min averaging time. Comparison with Isotope Ratio Mass Spectrometer (IRMS) showed differences of 0.046 ‰ and 0.047 ‰, for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$, respectively.

In a plant chamber simulation, the concentration ramp speed was increased up to 40 ppm/min. For 1 minute averaged samples, the precision was $\delta^{13}\text{C} = 0.097$ ‰ and $\delta^{18}\text{O} = 0.121$ ‰. The comparison with IRMS gave a difference of 0.032 ‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and 0.008 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$.

An example of ambient air monitoring over 2 weeks shows periods of advected urban pollution with increasing CO₂ concentration as well as local photosynthetic activity that results in a draw down of the CO₂ concentration and corresponding more positive $\delta^{13}\text{C}$.

The IRIS analyzer was also integrated into a large plant chamber experiment involving multiple instruments to study CO₂ fluxes using $\delta^{18}\text{O}$ -CO₂. Plant chamber in and out was alternatingly monitored for 5 minutes. A comparison of $\delta^{18}\text{O}$ with a TGA-200 gave a mean difference $\Delta\delta^{18}\text{O} = -0.49$ ‰ \pm 0.37 ‰.

Analyse quantitative précise en couplage Ablation Laser - ICP-MS sans étalonnage grâce au couplage Ablation Laser désolvateur Aridus II

HENRY-1, Jean-Yves, ASOGAN-2 Dhinesh

1- AMBROSIA Technologies- SAINT-MAUR DES FOSSES

2- CETAC Technologies - OMAHA NEBRASKA USA

La technique de l'ablation laser couplée à l'ICP-OES ou ICP-MS (Q, SF et MC) a pris ces dernières années un essor incroyable dans toute la sphère analytique (catalyseurs, pharmacie, archéologie, archéo-matériaux, métallurgie, géologie, analyse légale, biologie, etc). Les raisons en sont que l'ablation laser permet d'éviter les phases de minéralisations (réactifs dangereux, contaminations), est facile et rapide à mettre en œuvre et permet de faire de la micro-analyse (analyse de détails ou d'inclusions) et de la cartographie élémentaire.

Toutefois, il restait un écueil incontournable à la large diffusion de cette technique : l'étalonnage. Autant les étalons certifiés sont largement disponibles en analyse classique liquide, autant leur nombre est limité en analyse solide (étalons de verres certifiés NIST et quelques autres). De nombreux auteurs, avec des lasers évolués (lasers excimères, femto-secondes) sont arrivés à analyser certaines matrices à partir de verres certifiés. Dans le cas le plus général, l'utilisateur devra "fabriquer" lui-même ses étalons (poudres pressées, perles, etc).

Le couplage d'un désolvateur Teledyne CETAC Aridus II aux lasers Analyte 193 et LSX-213 G2+ permet désormais d'analyser des matrices diverses (acier outil, carbonates, foie de bovin, argiles, etc) en réalisant des ajouts dosés liquides avec le système Aridus II. Le rapprochement des signaux d'un élément obtenu en liquide et d'un élément étalon interne dans le solide permet de déterminer le flux de masse et les concentrations de tous les autres éléments.

L'Aridus II permet aussi de réaliser des dilutions isotopiques ou des ajouts d'étalons internes pour compenser les dérives instrumentales des ICP-MS et améliorer la précision et la justesse des mesures. L'ajout d'azote par le biais de l'Aridus II permet de plus d'améliorer par un facteur 5 les sensibilités obtenues en LA-ICP-MS.

Contribution de l'ablation LASER couplée à l'ICP-MS en Paléoclimatologie

LA-1 Carole, BEZOS-1 Antoine, ELLIOT-1 Mary, PERTERSEN-1 Jassin, HENRY-2, Jean Yves

- 1- Laboratoire de Planétologie et Géodynamique – NANTES
- 2- AMBROSIA Technologies - SAINT-MAUR DES FOSSES

Le laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes s'est équipé en 2013 d'un système d'ablation LASER EXCIMER 193nm (Analyte G2 de Photon Machines) équipé d'une cellule d'ablation HeEx de grand format (15x15cm) et couplé à un ICP-MS quadrupolaire (Bruker 820MS). Un des axes de recherche développé actuellement est l'étude des carbonates biogènes (foraminifères, bivalves et coraux) dans le but de faire des reconstructions paléo-climatiques et paléo-environnementales. L'étude menée porte sur le développement d'outils géochimiques permettant de reconstruire les conditions de température (Mg/Ca, Sr/Ca, Li/Mg), d'oxygénation (Mn/Ca) et de productivité (Ba/Ca) des environnements marins. Les premiers résultats ont permis par exemple la reconstruction des cycles annuels de croissance de bivalves géants (*Tridacna* = bénitier). Cette étude montre une variabilité saisonnière du rapport Mg/Ca qui reflète à la fois les variations annuelles de température et des facteurs biologiques.

Analyse isotopique par pyrolyse graduelle de matériel organique sédimentaire : Comment tracer les sources et les mélanges de sédiments au sein des fleuves et des bassins

ROSENHEIM-1 Brad E., KOLASINSKI-1 Joanna, PLANTE-2 Alain, GALY-3 Valier, HEMMINGWAY-3 Jordon, DERRY-4 Lew, GRANT-4 Katherine

- 1- University of South Florida, College of Marine Science
- 2- University of Pennsylvania
- 3- Woods Hole Oceanographic Institution
- 4- Cornell University

Initialement construit pour améliorer la datation des carottes de sédiments, la pyrolyse graduelle de matériel organique sédimentaire permet de reconstituer la composition des réservoirs de carbone organique en termes de contribution terrestres et marines, de roches et de sols. Dans cette présentation, nous décrivons les outils dédiés à ce système d'analyse en rapport à la problématique du traçage de la matière organique transportée par les fleuves et déposée dans les bassins. Nous avons appliqué cette technique sur plusieurs systèmes fluviaux – le Mississippi, l'Amazone, le Ganges-Brahmaputre, et également sur des sols de Louisiane et d'Hawaii (Etats-unis), d'Afrique, et de l'archipel Svalbard (Arctique). L'application de ce système analytique sur les sols met en évidence sa forte capacité de discrimination de mélange des sources de matériel organique au sein des bassins sédimentaire.

“Purge and Trap” EA-IRMS : Nouvelle donne dans les analyses isotopiques N, C, S et O

FOUREL-1 François, LECUYER-1 Christophe, MARTINEAU-1 François, SERIS-1 Magali

1- Laboratoire de Géologie de Lyon "Terre, Planètes Environnement", CNRS-UMR 5276 Université Claude Bernard Lyon 1, Ecole Normale Supérieure de Lyon, Campus de la Doua, F-69622 Villeurbanne, France

Le premier exemple d'analyses isotopiques en flux continu par Preston et al. en 1986(1) impliquait la technique de l'analyse élémentaire en ligne avec la spectrométrie de masse de rapports isotopiques (EA-IRMS) dédiée aux isotopes du carbone en mode combustion. La technique EA-IRMS a ensuite évoluée vers les analyses isotopiques $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ puis $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ en mode combustion ainsi que les analyses D/H et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en mode pyrolyse. Au cours de cette évolution la technique d'analyse élémentaire a très peu varié jusqu'à l'introduction de la technique de séparation dite “purge and trap” en ligne en flux continu avec des instruments IRMS(2,3). Tout d'abord nous présenterons des résultats démontrant l'intérêt de cette technique appliquée mesures isotopiques $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ d'apatites biogéniques. Une revue synthétique des autres techniques de mesures $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en EA-Pyrolyse sera présentée et discutée. Dans un deuxième temps nous présenterons l'intérêt de la technique purge and trap en mode combustion appliquée aux analyses isotopiques simultanées $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ et $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ en insistant particulièrement sur les performances pour les déterminations $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$.

Une application de ces analyses sera présentée concernant la détermination de rapports isotopiques $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ sur deux matériaux de référence compositionnels de type phosphorite : BCR32 et NBS120c présentant des concentrations en soufre inférieures à 1%. Nous montrerons au vu de ces résultats les nouvelles possibilités qu'offre cette technique de séparation originale pour la communauté des isotopes stables.

- 1.T. Preston, N.J.P. Owens: Biomedical. Mass Spectrom. 1985, 12-9, 510.
2. H.P. Sieper, H.J. Kupka, L. Lange, A. Roßmann, N. Tanz , H.L. Rapid Commun. Mass Spectrom. 2010, 24, 2849.
3. F. Fourel, F.Martineau, C. Lecuyer, H.J. Kupka, L. Lange, C. Ojeimi and M. Seed. 2011, Rapid Commun. Mass Spectrom. 2011, 25, 2691.

Posters

BACONNAIS Isabelle

Traçage isotopique du cycle biogéochimique du Cuivre en milieu marin

BASSINOT Franck

Using planktonic foraminifer B/Ca to reconstruct ocean pH : what controls boron incorporation?

BRACH-PAPA Christophe

Pb levels and isotopic signatures in the Loire estuary, 15 years after ban of leaded gasoline

CHOUVELON Tiphaine

Using carbon and nitrogen stable isotopes to infer mercury bioaccumulation in marine food webs: a comparative study between NE Atlantic and NW Mediterranean deep-sea food webs

de PRUNELE Alexis

Rapid and reliable measurements of stable-carbon isotopic composition and molecular concentration of methane using a CRDS-analyse. Application to natural gases and pore waters.

DUBOIS Sophie

Dynamiques et forçages de la composition des pools de matière organique particulaire en suspension et sédimentaire dans un écosystème semi-fermé

FRESLON Nicolas

Neodymium isotopes and biomarker constraints on the links between climate, vegetation and erosion patterns in Corsica during the Late Quaternary

HATIN Tristan

Towards the use of sedimentary silicon isotope compositions for tracing primary productivity on the West African margin over the last 500ky: Methodological developments for the extraction and isotopic analysis of biogenic silica in complex sediments.

LEMAITRE Nolwenn

Trace element behavior at cold seeps and the export of dissolved iron to the ocean

MICHEL Elisabeth

Pacific deep water carbon chemistry variations across terminaisons V and VII

PERNET-COUDRIER Benoît

Importance de la spéciation physico-chimique dans l'export des métaux en milieu hydrothermal

POITRASSON Franck

Etude isotopique du cycle du fer dans le bassin amazonien

ROSENHEIM Brad Erik

Isoscape de la matière organique sédimentaire dans le golfe de Mexique – utilisation comme traceur de contamination du pétrole

SANSJOFRE Pierre

Multiple sulphur isotopes unveil mechanism for the Neoproterozoic Oxygenation Event

SKONIECZNY Charlotte

Characterization of the Ogooué River terrigenous inputs to the equatorial Atlantic during the Holocene: Interactions between climate, weathering and humans in Central Africa

Traçage isotopique du cycle biogéochimique du Cuivre en milieu marin

ROUXEL-1 Olivier, BACONNAIS-1 Isabelle, PONZEVERA-1 Emmanuel, GERMAIN-1 Yoan

1-Ifremer, Laboratoire de Géochimie et Métallogénie, Plouzané, France

Le cuivre, ainsi que d'autres métaux de transition tels que le fer et le zinc sont présents à l'état d'ultra-trace dans l'eau de mer mais sont néanmoins indispensables à l'activité biologique et le cycle du carbone dans l'océan. Récemment, notamment grâce au programme international GEOTRACES, de nouvelles méthodologies ont été développées pour l'analyse des isotopes des métaux dissous dans l'eau de mer (Boyle *et al.*, 2012). Ces mesures isotopiques permettront, entre autre, d'apporter de nouveaux éléments de réponse concernant les sources des métaux dans les océans, mais également leurs cycles bio-géochimiques (Anbar et Rouxel, 2007). Dans ce contexte, le développement des isotopes du cuivre comme nouveaux traceurs bio-géochimiques nécessite de réaliser la détermination des compositions isotopiques du cuivre dans différents régimes marins contrastés. Cette approche exploratoire couplée à l'étude des différentes sources océaniques (ex: atmosphérique, rivière, diagénétique, hydrothermale) et pièges sédimentaires permettra de progresser sur l'étude du cycle océanique du cuivre, et de l'impact de la complexation organique et de l'activité planctonique sur les distributions du Cu dans l'océan.

Une nouvelle technique de mesure des isotopes du cuivre dans l'eau de mer a été développée, dans laquelle le cuivre est pré-concentré sur résine chélatante NTA Superflow (Qiagen inc.), et isolé sur résine anionique AG MP-1. L'optimisation des paramètres d'analyse des isotopes du cuivre a permis d'obtenir des mesures plus précises (0.06‰; 2SD) sur MC-ICP-MS Neptune (PSO, Plouzané), et de s'affranchir des nombreuses interférences et effets de matrice sur la mesure du cuivre. Cette étude présente la première série de mesures de $\delta^{65}\text{Cu}$ sur des eaux de mer de la section GEOTRACES A04-N (i.e. Mer Méditerranée), des eaux d'inter-calibration GEOTRACES (i.e. BATS, Océan Atlantique central et Mer Noire) et des eaux profondes de panaches hydrothermaux dans l'Océan Pacifique.

Using planktonic foraminifer B/Ca to reconstruct ocean pH : what controls boron incorporation?

BASSINOT-1 Franck, MICHEL-1 Elisabeth, COADIC-1 Romain, DOUVILLE-1 Eric, BORDIER-1 Louise, REBAUBIER-1 H el ene, DEWILDE-1 Fabien

1- LSCE (CEA-CNRS-UVSQ; UMR 8212)

It has been suggested that borate is the dissolved boron species incorporated into carbonates during (bio)mineralisation. Since borate concentration in seawater is strongly correlated to pH, past ocean carbonate chemistry could be potentially reconstructed from the analysis of the boron to calcium ratio (B/Ca) in foraminifer tests. But the controls of B incorporation in planktonic foraminifers are not yet clear. Several authors have suggested, for instance, that temperature may exert a strong control on the boron coefficient distribution (K_d) between seawater and the carbonate phase. However, the amplitude and even the sign of this temperature effect are still under debate.

Using published K_d calibrations and applying them to a planktonic B/Ca profile covering the last deglaciation in the tropical Indian Ocean, we discuss the various drawbacks still associated to the use of planktonic foraminifer B/Ca for reconstructing past changes in upper ocean pH. We also present new planktonic foraminifer B/Ca data obtained on core-tops from different areas of the world ocean and discuss their implication for our understanding of B incorporation in planktonic tests and its environmental controls.

Pb levels and isotopic signatures in the Loire estuary, 15 years after ban of leaded gasoline

BRACH-PAPA-1 C., CHIFFOLEAU-1 J.-F., KNOERY-1 J., CHOUVELON-1 T., AUGER-1 D., BRETAUDEAU-1 J., CROCHET-1 S., ROZUEL-1 E., THOMAS-1 B.

1-IFREMER, Centre Atlantique, Biogeochemistry and Ecotoxicology Unit, BP 21105 – 44311 NANTES Cedex 03(FRANCE)

The Loire River is one of the largest river systems in Western Europe and constitutes a major continental input to marine environment in the Bay of Biscay. Its catchment area flows through agricultural, industrial areas and through a more and more urbanized estuary. Even if Loire River is not considered as a highly polluted system, some studies identified a Pb contamination of its estuary due to industrial inputs and combustion of leaded gasoline up to the mid 90's.

This poster presents results for analysis (Pb levels and isotopic signatures) of environmental samples collected in the frame of RS2E environmental monitoring project started in 2012 by the “Observatoire des Sciences de l’Univers Nantes-Atlantique” (OSUNA) and from the french environmental sample bank RNO/ROCCH handled by IFREMER. Results confirm the general decrease in Pb levels and changes of Pb isotopic signature due to regulation on Pb emission into the environment. They contribute to a more accurate definition and characterisation of main actual Pb sources.

Using carbon and nitrogen stable isotopes to infer mercury bioaccumulation in marine food webs: a comparative study between NE Atlantic and NW Mediterranean deep-sea food webs

CHOUVELON-1 Tiphaine, ANDRAL-2 Bruno, BOUCHOUCHA-2 Marc, BRACH-PAPA-1 Christophe, BUSTAMANTE-3 Paco, CRESSON-2 Pierre, FABRI-2 Marie-Claire, KNOERY-1 Joël, MIRALLES-2 Françoise, THOMAS-1 Bastien

- 1- IFREMER, Centre Atlantique, BE-LBCM, BP 21105, 44311 Nantes Cedex 03, France
- 2- IFREMER, Centre de Méditerranée, LER-PAC, CS 20330, 83507 La Seyne sur Mer, France
- 3- LIENSs UMR 7266 CNRS-Université de La Rochelle, 17042 La Rochelle Cedex 01

Mercury (Hg) is released in the environment from both natural and anthropogenic sources and is considered as a global pollutant. It has no known biological function and is toxic to all living organisms including human consumers. Understanding mechanisms leading to high Hg concentrations in biota is thus crucial. Moreover, enhanced bioaccumulation of Hg by deep-sea fauna has been evidenced in various marine ecosystems. The aim of the present study was therefore to compare Hg bioaccumulation in deep-sea organisms from two ecosystems differing by their environmental conditions: the NE Atlantic (i.e. Bay of Biscay) and the NW Mediterranean (i.e. Gulf of Lion). Seven species including crustaceans, sharks and teleost fish were analysed for their total muscle Hg concentrations and their stable carbon (C) and nitrogen (N) isotope compositions. These stable isotopes (SI) were used as markers of food web structure (e.g. trophic level of species within a system) and trophic functioning of the two ecosystems (e.g. C and N sources at the base of the food webs). Results highlighted significantly higher Hg concentrations in deep-sea organisms from NW Mediterranean, along with significant smaller sizes and lower $\delta^{15}\text{N}$ values measured in individuals from NW Mediterranean in comparison with those from the NE Atlantic. This first suggested a potentially different growth rate of organisms between Mediterranean and Atlantic waters, leading to higher Hg concentrations in Mediterranean organisms (i.e. older individuals in Mediterranean than in Atlantic for similar sized-individuals). Then, SI values appeared to be site-specific and highlighted a probable different primary production dynamic between the two systems, i.e. a more oligotrophic functioning of NW Mediterranean waters relative to NE Atlantic waters. Such a functioning at the base of a food web is effectively known to lead to lower $\delta^{15}\text{N}$ values measured in organisms, as displayed all the deep-sea Mediterranean organisms analysed in the present study. This may also explain the higher Hg concentrations measured in biota from this ecosystem, as some authors previously demonstrated that oligotrophic conditions are likely to enhance the bioavailability of Hg (through methylation) in the Mediterranean ecosystem. Finally in the present study, C and N stable isotope compositions proved to be an interesting tool for inferring mechanisms of trace metal (and notably Hg) bioaccumulation in marine systems.

Rapid and reliable measurements of stable-carbon isotopic composition and molecular concentration of methane using a CRDS-analyze. Application to natural gases and pore waters.

de PRUNELE-1 Alexis, BRANDILY-2 Christophe, CROGUENNEC-1 Claire, CASSARINO-3 Lucie, RUFFINE-1 Livio, CATHALOT-2 Cécile, DONVAL-1 Jean-Pierre, CAPRAIS-2 Jean-Claude

- 1- IFREMER / REM-GM-LGM
- 2- IFREMER / REM-GM-EP
- 3- UBO-IUEM

Stable-carbon isotopic composition of methane ($^{13}\text{C-CH}_4$) provides useful information about its origin and the geochemical processes in which it is involved (Etiopie and Sherwood, 2013, Valentine, 2011; Whiticar, 1999). Indeed, methane can be of either thermogenic, microbial or abiotic origin, and exhibits carbon isotopic signature ranging from -120 ‰ to -0 ‰. During its migration from its source to the environment, it can also undergo chemical and physical transformations which may modify further its original signature.

Until recently, such a measurement was exclusively performed by Isotope-Ratio-Mass- Spectroscopy (IRMS) coupled with a Gas Chromatography (GC). Now, with the development of laser spectroscopy, new analytical technologies have emerged. Amongst them, the Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) is being regarded as a promising technology for measuring $^{13}\text{C-CH}_4$ with applications in deep-sea study and hydrocarbon exploration.

In the present study, we first examine the potential of a CRDS analyzer, G2201-i from PICARRO (Crosson et al. 2008), to provide fast and reliable measurements of $^{13}\text{C-CH}_4$. In a second time, we explore its capability to measure gaseous-methane concentration. Two methods have been developed in order to carry out measurements on natural gases and pore waters, respectively. Isotopic results obtained in $^{13}\text{C-CH}_4$ for several natural-gas seeps are in agreement with the measurements performed by GC-IRMS at IsoLab laboratory specialized in geochemical analysis (The Netherlands). This demonstrates the advantage of using the CRDS analyzer when focusing on the determination of CH_4 isotopic signature. $^{13}\text{C-CH}_4$ values from the pore-water samples are substantially different from one geological setting to another: variations in the isotopic signal are likely due to the occurrence of either gas hydrates or anaerobic oxidation of methane.

Our results indicate that the CRDS analyzer appears to be a powerful technique when investigating the $^{13}\text{C-CH}_4$ signature in cold seeps and hydrothermal fluids environments.

References:

Crosson ER (2008) A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor. *Applied Physics B-Lasers and Optics* 92 (3):403-408. doi:DOI 10.1007/s00340-008-3135-y

Etiopie G, Lollar BS (2013) Abiotic Methane on Earth. *Reviews of Geophysics* 51 (2):276-299. doi:Doi 10.1002/Rog.20011

Valentine DL (2011) Emerging Topics in Marine Methane Biogeochemistry. *Annu Rev Mar Sci* 3:147-171. doi:DOI 10.1146/annurev-marine-120709-14273

Whiticar MJ (1999) Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology* 161 (1-3):291-314

Dynamiques et forçages de la composition des pools de matière organique particulaire en suspension et sédimentaire dans un écosystème semi-fermé

DUBOIS-1 S., SAVOYE-1 N., GREMARE-1 A-, RIGOUIN-1 L., RICHARD-2 P., GUILLOU-2 G., d'AMICO-3 F., AUBY-3 I., DAVID-1 V., BICHON-1 S., BOURASSEAU-1 L., CHARLIER-1 K., BLANCHET-1 H.

1-Univ. Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

2-Univ. La Rochelle, LIENSs, UMR 7266, F-17000 La Rochelle, France

3-IFREMER, LER Arcachon, Quai du Cdt Silhouette, F-33120 Arcachon, France

La composition des pools de matière organique particulaire en suspension (MOPS) et sédimentaire (MOS), leur dynamique temporelle (année 2009) et leurs forçages environnementaux ont été étudiés dans le Bassin d'Arcachon via les signatures élémentaires et isotopiques. A l'échelle annuelle, la MOPS était largement dominée par le phytoplancton ($48 \pm 10\%$), mais était également composée de matière organique continentale ($19 \pm 9\%$) et benthique (microphytobenthos: $16 \pm 7\%$, macroalgues: $8 \pm 5\%$ et phanérogames: $5 \pm 3\%$). Aucune variation spatiale de la MOPS n'a été constatée. Cependant, une variation saisonnière claire a été mise en évidence avec une contribution plus élevée du phytoplancton en été, au détriment de la matière organique continentale et inversement en hiver. Les autres sources de matière organique n'ont pas montré de saisonnalité mais des variations à l'échelle d'un ou plusieurs mois.

A l'échelle annuelle, la MOS était majoritairement composée de matière organique benthique (phanérogames: $24 \pm 4\%$, microphytobenthos: $21 \pm 3\%$ et macroalgues: $18 \pm 6\%$) et dans une moindre mesure de matière organique pélagique (phytoplancton: $12 \pm 3\%$) ou continentale ($24 \pm 6\%$). Les variations spatio-temporelles de la composition de la SOM étaient faibles même si certaines situations particulières ont été constatées en fonction de la saison et/ou du type d'habitat.

Le forçage principal de la composition de la MOPS et de la MOS était le débit de la rivière et dans une moindre mesure la remise en suspension pour la composition de la MOPS uniquement. La présence de matière organique benthique dans la MOPS et de phytoplancton dans la MOS tout au long de l'année indique l'existence d'un couplage annuel entre les compartiments benthique et pélagique. Le mélange de sédiment et de matière particulaire en suspension dû aux marées, aux vents et aux faibles profondeurs rencontrés dans le Bassin d'Arcachon peuvent expliquer l'homogénéité spatiale des compositions de la MOPS et de la MOS observée dans cette étude, ainsi que le couplage benthos-pelagos.

Neodymium isotopes and biomarker constraints on the links between climate, vegetation and erosion patterns in Corsica during the Late Quaternary

FRESLON-1 Nicolas, JOUET-1 Gwenaël, MENOT-2 Guillemette, BAYON-1 Germain, ROSTEK-2 Frauke, TOUCANNE-1 Samuel, MOLLIEUX-1,3 Stéphane, LERICOLAIS-4 Gilles, BARD-2 Edouard

1- IFREMER, Géosciences Marines, F-29280 Plouzané

2- CEREGE, Université Aix-Marseille et Collège de France, F-13100 Aix-en-Provence

3- IUEM, Laboratoire Domaines Océaniques UMR CNRS 6538, F-29280 Plouzané

4- IFREMER, Direction des Affaires Européennes et Internationales, F-92138 Issy Les Moulineaux

Major advances on the understanding of climate variability during the Late Quaternary and its impacts on terrestrial environments can be made through the characterization of past sediment transfer between continents to oceans, using a so-called source-to-sink approach. In the Mediterranean Sea, the East-Corsica margin represents an ideal location for investigating the relationships between climate, erosion and vegetation in the past. The small mountainous Golo watershed (~1,000km²), located in the North-East Corsica island, is characterized by a wide variety of climatic, soil and geological environments, which are expected to have been profoundly affected during the glacial-interglacial cycles. Under those changing environmental conditions, the entire eroded sediments were transported and deposited in the confined Corsica trough, allowing to investigate the complete and continuous record of erosion/transport/deposition during the Late Quaternary. The GDEC-4 core, drilled on the lower continental slope near to the mouth of the Golo River (Golodril survey, 2009), allowed the recovery of a continuous 550,000 years record of both marine activity and terrigenous input to the ocean. A series of geochemical (Neodymium isotopes, major and trace elements) and organic (branched GDGT) analyses were performed on those sediments, and combined to an extensive survey of present-day river sediments from the entire drainage basin, which allowed us to further evaluate the potential of novel versus more commonly used proxies for palaeoclimate investigations.

The neodymium isotopic composition of the fine-grained detrital fractions extracted from modern fluvial sediments revealed contrasted compositions between the mountainous upstream section of the Golo watershed (composed of Hercynian crystalline rocks, $\epsilon_{Nd} = -5$) and the downstream part (Alpine metamorphic and sedimentary rocks, $\epsilon_{Nd} = -11$). At the Golo embouchure, and more globally on the NE Corsica margin, the neodymium isotopes revealed that most of the sediment deposited comes from the erosion of the Alpine unit. The preferential erosion of Alpine rocks is confirmed using cosmogenic isotopes (¹⁰Be). Large ϵ_{Nd} fluctuations were observed along the GDEC-4 core, which indicated significant changes in sediment provenance during the last 550,000 years, in phase with the interglacial-glacial cycles. We propose that these fluctuations in the source of sediment exported by the Golo were controlled by the presence of glaciers in Corsica during some cold climatic periods. The combined use of organic tracers based on branched and isoprenoid glycerol dialkyl glycerol tetraethers (i.e. GDGT), such as the BIT-index, revealed the predominance of marine versus terrestrial molecules in the GDEC-4 core. This result allowed the reconstruction of past sea surface oceanic temperatures for the NE Corsica margin using TEX-86 index. The climatic terminations at ~20ka, 120ka, 240ka, 320ka and 420ka BP were all characterized by large shifts of 10-12°C, which were accompanied by continental vegetation changes (as shown for the first termination by the alkane distributions).

The isotope and organic records attest to the extreme conditions in western Mediterranean during glacial periods; offshore with the drastic lowering the sea surface temperatures and onshore with the upstream evolution of the glacier extension within the Golo catchment area. Therefore this study directly evidence the impact of such glacial cover on the sediment erosion/production and transfer to the marine sink during the coldest phases of the Late Pleistocene.

Towards the use of sedimentary silicon isotope compositions for tracing primary productivity on the West African margin over the last 500ky: Methodological developments for the extraction and isotopic analysis of biogenic silica in complex sediments.

HATIN-1 Tristan, LALONDE-2 Stefan, Le HERISSE-3 Alain, De La ROCHA-4 Christina, CROSTA-5 Xavier

1-Ecole Doctorale des Sciences de la Mer, Domaines océaniques UMR 6538 CNRS, IUEM, Université de Brest, 6 avenue le Gorgeu, 29238 Brest Cedex 3, France

2-Domaines océaniques UMR 6538 CNRS, IUEM, Université de Brest, 1 place Nicolas Copernic, 29280 Plouzané, France

3-Domaines Océaniques UMR 6538 CNRS, IUEM, Université de Brest, 6 Avenue Le Gorgeu, 29238 Brest Cedex 3, France

4-LEMAR UMR 6539 CNRS, IUEM, Université de Brest, 1 place Nicolas Copernic, 29280 Plouzané, France

5-EPOC UMR 5805 Site de Talence Université Bordeaux 1 Avenue des Facultés 33405 Talence cedex, France

Silicon is essential for the formation and development of diatom frustules, and diatoms strongly scavenge dissolved silicic acid (H_4SiO_4) from seawater to form their opal skeletons. Silicon has three stable isotopes (^{28}Si , ^{29}Si and ^{30}Si), and preferential incorporation of the lighter isotopes is widely known to occur during frustule formation across diverse species (e.g., Sutton et al., 2013). This phenomenon induces a variation in the silicon isotope composition of ocean surface waters (De la Rocha et al., 1998). The silicon isotope composition of ocean surface waters, and the biogenic silica formed from them, may thus provide information on silica consumption by diatoms and therefore changes in the productivity of surface waters and variation in silicate inputs from the continent. Highly diatomaceous sediments are mainly formed at high latitudes characterized by important primary production, such as the Southern Ocean (De la Rocha et al., 1998).

The purpose of this project is to use isotopic tools in parallel with micro paleontological studies to understand variations in $\delta^{30}Si$ in the equatorial zone (on the West African margin) over the last 500 Ka. The study is focused on the siliceous sedimentary records of two reference cores: KZAI-02 (100 samples), which covers the last two glacial-interglacial cycles (200 Ka); and RZCS-26 (350 samples), which reaches back to 500 Ka. These cores traverse the hemipelagic cover of the Congo turbiditic system. Their mixed diatomaceous-siliciclastic composition makes them ideal for exploring methods for the extraction and isotopic characterization of biogenic silica from complex sedimentary matrices. For comparisons with other studies (De la Rocha et al, 1996, 1997, 1998, 2000), the RZCS-26 and KZAI-02 cores are particular in their provenance, having been cored very close to the West African coast and the Congo River and leading to important variations in the relative contents of lithogenic vs. biogenic siliceous materials. In order to better understand changes in ocean paleoproductivity from the silicon isotope composition of marine sediments, we aim to develop a method to separate the two fractions (lithogenic vs. biogenic) for Si isotope analyses. For this, a series of experiments have been performed to evaluate mechanical vs. chemical separation, with the aim of establishing a reproducible protocol on a larger scale and for all core samples. We present preliminary estimations of the Si isotope composition of the two fractions and discuss methodological developments towards an extraction protocol designed for a range of sediments with mixed silica provenance. The ultimate objectives are to enable new sedimentary reconstructions of surface variations in productivity (and therefore the intensity of upwelling and river discharge) over the most recent glacial/interglacial periods.

Trace element behavior at cold seeps and the export of dissolved iron to the ocean

LEMAITRE-1,2 N., BAYON-1 G., ONDREAS-1 H., CAPRAIS-3 J.C., FRESLON-1, 2 N., BOLLINGER-2 C., ROUGET-2 M.L., De PRUNELLE-1,2 A., RUFFINE-1 L., OLU-LeROY-3 K., SARTHOU-2 G.

1- IFREMER, UR Géosciences Marines, Plouzané, France

2- IUEM, Université de Bretagne Occidentale - CNRS, Plouzané, France

3- IFREMER, UR Etudes des Ecosystèmes Profonds, Plouzané, France

We report on trace element data (Fe, Mn, Ba, U, REE) for seawater samples collected by submersible above methane seeps in the Gulf of Guinea (Regab pockmark). Our aim was to investigate the behaviour of trace elements during fluid seepage. Dissolved (<0.45 µm filtered samples) and total dissolvable (unfiltered samples) concentrations were determined over ~50 m long vertical transects above the seafloor.

We show that substantial amounts of Fe and Mn are released into seawater during seepage of methane-rich fluids. Mn is exported almost quantitatively in the dissolved form. Although a significant fraction of Fe is bound to particulate phases, the dissolved iron pool still accounts for approximately 20 percent of total iron flux at vent sites (mean FeDISS $\sim 34 \pm 5$ nmol/kg). This dissolved Fe fraction also appears to remain stable in the water column. In contrast, there was no evidence for any significant benthic fluxes of pore water REE, Ba and U associated with fluid seepage at the studied sites.

Overall, the absence of any dissolved REE and Ba enrichments in bottom waters at Regab clearly indicates effective removal of these elements in sub-surface sediments. Most likely, precipitation of authigenic mineral phases at cold seeps (carbonate, barite) represents a net sink for these elements. While Mn appears to behave near-conservatively during fluid seepage, the observed relative stability of dissolved Fe in the water column above Regab is best explained by complexation with strong organic ligands, as reported previously for submarine hydrothermal systems. Considering the ubiquitous occurrence of methane vents at ocean margins, cold seeps could represent a previously unsuspected source of dissolved Fe to the deep ocean.

Pacific deep water carbon chemistry variations across terminaisons V and VII

MICHEL-1 Elisabeth, BASSINOT-1 Franck, COADIC-1 Romain, BORDIER-1 Louise, FAY-1 Ophélie, DEWILDE-1 Fabien

1- LSCE, Domaine du CNRS, 91190 Gif/Yvette

Measurements made in air bubbles from ice cores, indicated that atmospheric CO₂ concentration changed along glacial-interglacial cycles. Various mechanisms implying ocean carbon reorganisations and/or modified exchanges between soil-biosphere-ocean-marine sediments have been proposed to explain such atmospheric carbon variations.

Ocean circulation and ocean productivity changes as well as carbon input from terrestrial biosphere and/or soil will modify the carbonate chemistry of the ocean and thus dissolution/preservation of carbonates in marine sediments. Various proxies – eg. CaCO₃ % in marine sediments, % coarse fraction, foraminifera fragmentation and foraminifera shell weight- have been used to infer changes in deep water carbonate concentration ([CaCO₃]). More recently, Yu and Elderfield (2007) have shown that the B/Ca of benthic foraminifers reflects the carbonate saturation state of deep water (Δ CO₃).

We present here the B/Ca variations of *C. wuellerstorfi* from a marine sediment core retrieved in the deep Pacific, across 2 deglaciations corresponding to the transitions from isotopic stages 16-15 and 12-11. We compare the record of B/Ca to carbonate preservation records obtained from various proxies. This makes it possible to highlight possible biases of these proxies that have been frequently used in numerous studies to infer past changes in carbonate dissolution/preservation. Then, we compare the records across the different deglaciations to reconstruct the possible mechanisms modifying the atmospheric CO₂ content and their timing.

Importance de la spéciation physico-chimique dans l'export des métaux en milieu hydrothermal

COTTE-1 Laura, PERNET-COUDRIER-1 Benoît, WAELES-1 Matthieu, CATHALOT-2 Cécile, SARRADIN-2 Pierre-Marie, RISO-1 Ricardo

1- Université de Bretagne Occidentale, IUEM, Lemar UMR CNRS 6539, Place Copernic, F-29280 Plouzané, France

2- Département Etudes des Ecosystèmes Profonds, Ifremer centre de Brest, BP70, F-29280 Plouzané, France

Les milieux hydrothermaux ont suscité l'intérêt de la communauté océanographique notamment pour tenter de comprendre le développement de la vie dans des conditions extrêmes. Ces sources ont également fait l'objet d'études récentes et pourraient contribuer à l'export de métaux vers l'océan ouvert (Tagliabue et al. 2010). Néanmoins, le prélèvement dans ces milieux reste difficile et peu d'études ont réussi à mettre en place une méthodologie aussi rigoureuse que dans les eaux de surface notamment vis-à-vis des choix de filtration et du traceur de mélange fluide hydrothermal eau de mer. Le premier objectif de ce travail fut d'évaluer l'impact du lieu de filtration (in situ, à bord, au laboratoire) sur la répartition dissous/particulaire du Fe, du Mn et du Zn. Des échantillons hydrothermaux ont été prélevés dans le gradient de mélange au cours des campagnes MoMARSAT 2012 et Biobaz 2013 sur trois sites de la ride médio-atlantique. Les phases dissoute et particulaire ont été analysées par ICP-AES et ICP-MS-HR. Les filtrations après remontée des échantillons à bord du navire ou au laboratoire engendrent la précipitation du Mn, du Fe et du Zn jusqu'à 8%, 81% et 95% respectivement. La congélation avant filtration est donc à proscrire et la filtration in situ s'avère indispensable lorsqu'il s'agit d'évaluer la répartition dissous/particulaire et la spéciation des métaux. Par ailleurs, la distribution de ces éléments dans le gradient de mélange eau de mer-fluide hydrothermal ainsi qu'au niveau des assemblages faunistiques a été étudiée en utilisant le Mg comme traceur de dilution. Le Fe et le Zn total semblent conservatifs dans la zone du gradient étudiée, aucune anomalie n'ayant été mise en évidence. En revanche, le Mn total n'est pas conservatif dans la zone de transition oxique-anoxique notamment au niveau des assemblages faunistiques. L'anomalie négative observée pourrait provenir de processus de précipitation chimique et/ou de processus d'oxydation bactérienne. Le Mn total ne peut donc pas être utilisé comme traceur de la dilution du fluide hydrothermal dans la zone la plus diluée du panache. Comme démontré par Aumont (2013), le Mg constitue un meilleur traceur de la dilution du fluide.

Mots-clés: Hydrothermal, gradient, eau de mer, métaux, filtration, traceur

Références :

Aumont V. (2013). Spéciation du cuivre en milieu hydrothermal profond et dans les zones de suintements froids, Université de Bretagne Occidentale.

Tagliabue A., Bopp L., Dutay J.-C., Bowie A. R., Chever F., Jean-Baptiste P., Bucciarelli E., Lannuzel D., Remenyi T., Sarthou G., Aumont O., Gehlen M. and Jeandel C. (2010). "Hydrothermal contribution to the oceanic dissolved iron inventory." *Nature Geoscience* 3(4): 252-256.

Etude isotopique du cycle du fer dans le bassin amazonien

POITRASSON-1,2 F., VIEIRA-1 L.C., MULHOLLAND-1,2 D.S., SEYLER-1,2 P., SONDAG-1,2 F., ALLARD-3 T.

1-Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, 70904-970 Brasília-DF, Brazil

2-Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse, IRD-CNRS-UPS, 14-16, Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.

3-Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, CNRS-UPMC-IRD, 4, Place Jussieu, 75005 Paris, France.

Il est important de trouver de nouveaux indicateurs de la réponse des systèmes complexes comme le bassin du fleuve Amazone au changement climatique et à l'augmentation de la pression anthropique. Des études pionnières ont révélé que pour certaines rivières, des fractionnements isotopiques du fer importants étaient observés entre les matières en suspension et la fraction dissoute (Bergquist et Boyle, 2006), et les variations isotopiques ont également été reconnues sur les matières en suspension le long du cycle hydrologique (Ingri et al., 2006). Des études de sols ont aussi montré que les compositions isotopiques du Fe dépendent principalement du contexte climatique (Fantle et DePaolo, 2004; Emmanuel et al., 2005; Wiederhold et al., 2007; Poitrasson et al., 2008). Les isotopes Fe pourraient donc constituer un nouveau traceur des échanges entre les sols, les rivières et la biosphère.

Nous avons donc déterminé la composition isotopique du Fe d'échantillons prélevés lors de missions multidisciplinaires sur le bassin de l'Amazone. Il a été confirmé que les eaux noires et acides, riches en matière organique, montrent un fort fractionnement isotopique du Fe entre les particules et la charge dissoute. En outre, ce fractionnement isotopique varie le long du cycle hydrologique, comme cela avait été précédemment découvert dans les matières en suspension d'une rivière boréale mais dans un sens différent. En revanche, les eaux non-filtrées ont des valeurs très peu variables.

Il a également été constaté que les isotopes du Fe restent un traceur conservatif, même dans le cas de la perte massive de fer pendant le mélange des eaux chimiquement contrastées tels que les rivières Negro et Solimões. Étant donné que plus de 95 % du Fe de l'Amazone est porté par des matériaux détritiques en suspension, nous concluons que la signature isotopique du Fe délivré à l'océan Atlantique est indiscernable de la valeur de la croûte continentale, contrairement à des affirmations antérieures.

Nos résultats indiquent que les isotopes Fe dans les rivières représentent un indicateur prometteur de (1) l'interaction entre la matière organique et le fer dans les rivières et (2) la nature de leur source dans les sols. Ils peuvent ainsi devenir un traceur de changements qui se produisent sur les continents en réponse à des contextes d'altérations variables et aux activités humaines.

Isoscape de la matière organique sédimentaire dans le golfe de Mexique – utilisation comme traceur de contamination du pétrole

ROSENHEIM-1 Brad E., KOLASINSKI-1 Joanna, PENDERGRAFT-2 Matthew A.

1- University of South Florida, College of Marine Science

2- University of California, San Diego, Scripps Oceanographic Institute

Nous présentons une compilation des valeurs d'abondance en isotopes stables du carbone (carbone-treize) dans les sédiments de l'environnement marin du golfe de Mexique. Il existe pour ce bassin une quantité de données permettant la construction d'une carte représentant la distribution de la composition en isotopes stables du carbone dans les sédiments ($d^{13}CSOM$) avant la marée noire de 2010. Cette compilation des données nous permet d'estimer l'influence des apports du fleuve Mississippi et les infiltrations naturelles de pétrole sur les sédiments marins. Plus important, cette compilation des données permet à la communauté scientifique océanographique d'étudier les effets immédiats de la sédimentation des produits pétroliers dans les fonds du golfe de Mexique. Cette perturbation a affecté les communautés benthiques de telle façon que la trace de la contamination en pétrole a été préservée spatialement dans les sédiments de surface et s'est reflété par des intrusions négatives du $d^{13}CSOM$, correspondant à des concentrations d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) élevées. Malheureusement, ce signal n'est probablement que temporaire ; lorsque les communautés benthiques retournent à leur niveau d'activité normale et diluent la contamination de pétrole, le signal isotopique est mixé au sein des sédiments jusqu'à atteindre des niveaux non mesurable. Malgré l'estompement temporel du signal de contamination due au retour du phénomène de bioturbation, les bénéfices immédiats de cette compilation de données sont considérables.

Multiple sulphur isotopes unveil mechanism for the Neoproterozoic Oxygenation Event

SANSJOFRE-1 Pierre, CARTIGNY-2 Pierre, ADER-2 Magali, TRINDADE-3 Ricardo, NOGUEIRA-4 Afonso

1- Laboratoire Domaines Océaniques, Université de Bretagne Occidentale, UMR 6538, 29820 Plouzané, France

2- Équipe de géochimie des isotopes stables, Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, Univ Paris Diderot, UMR 7154 CNRS, F-75005 Paris, France

3- Departamento de Geofísica, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, Rua do Matão 1226, 05508-900 São Paulo, Brazil

4- Faculdade de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, CEP 66.075-110, Belém, Brazil

We explore the connection between the Neoproterozoic Oxygenation Event (NOE) and the evolution of the sedimentary sulphate pool using multiple sulphur isotopes, including the less abundant ^{33}S and ^{36}S in addition to ^{34}S and ^{32}S (Farquhar et al., 2003). The NOE is widely believed to have been one of the key steps in the establishment of present day Earth's atmosphere and may have paved the way for the appearance and proliferation of animals (Shields-Zhou and Och, 2011). This event is recognized in the sedimentary record by significant changes in redox-tracers abundance, including trace metals (Mo, V, U), Rare Earth Elements, iron speciation, Cr and C isotopes (Frei et al., 2009; Partin et al., 2013; Sahoo et al., 2012; Shields-Zhou and Och, 2011). It also coincides with strong positive excursions in oceanic $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ratios (Shields-Zhou and Och, 2011). Based on results from Brazilian carbonates covering late Cryogenian (~635 Ma) glacial deposits and data from the literature for coeval units (Johnston et al., 2005), we propose a scenario in which pyrite burial rate exceeds by far continental sulphate inputs in the aftermath of glaciation, decreasing the global sulphate watercolumn concentration. Such a strong depletion in the sulphate reservoir could be related to an increase in BSR activity which would limit O_2 consumption by oxic respiration.

Characterization of the Ogooué River terrigenous inputs to the equatorial Atlantic during the Holocene: Interactions between climate, weathering and humans in Central Africa.

SKONIECZNY-1 Charlotte, BATON-1 Germain, TOUCANNE-1 Samuel, DENNIELOU-1 Bernard, CHERON-1 Sandrine, ETOUBLEAU-1 Joël, GERMAIN-1 Yoan, PONZEVERA-1 Emmanuel, MARRET-2 Fabienne.

1- IFREMER, Département Géosciences marines, 29280 Plouzané, France.

2- School of Environmental Sciences, University of Liverpool, UK.

Submarine deltas and fans adjacent to large rivers draining monsoonal regions have been identified as important paleoclimate archives. In fact, high sedimentation rates often characterize fan records from equatorial regions integrating the monsoonal signal through fluctuations in past rainforest and savannah dynamics. Located in the southern Gulf of Guinea between the Niger, the Sanaga and the Congo basins, the climatic and vegetation evolution of the Ogooué basin in Gabon has not been investigated in details previously, due to scarcity of long and continuous sedimentary records from this region. However, the average discharge rate of the Ogooué River makes it the third most important river in West equatorial Africa (Reid, 1996 - PNAS). Additionally, due to its smaller size in comparison with the Niger, Sanaga or Congo basins, the Ogooué catchment is expected to have reacted more rapidly to abrupt environmental changes in the past (e.g., precipitation or aridity events, chemical weathering, human activities). In this study, we are characterizing the sedimentology, mineralogy and geochemistry of terrigenous material transferred from the Ogooué river basin to the Gabon margin throughout the last glacial/interglacial cycle. The project focuses on a high-resolution study of a marine sediment core collected off the Ogooué delta: MD03-2708 (01°10.33'S; 08°19.01'E, 920mbsl). This study is conducted in parallel with a high-resolution micropaleontological investigation (Kim et al., 2010 - Paleo3). By combining proxy data on both, detrital and pollen material, these paleo-reconstructions will help to better constrain the interactions between landscapes and West African climate during the Late Holocene. In particular, we aim at testing the hypothesis developed by Bayon et al. (2012 - Science), who suggested that the forest disturbance recorded in central Africa during the late Holocene was to some extent related to the arrival of Bantu-speaking agriculturalists in central Africa at that time, rather than by climate change alone. Here, preliminary results including grain-size distribution, clay mineralogy and geochemical composition will be discussed.