

Université de Nantes

Faculté des sciences

Ecole Doctorale « Chimie Biologie »

Mémoire analytique de travaux de recherches rédigé le 21 novembre 2006
en vue de l'obtention du diplôme d' « Habilitation à Diriger des Recherches »

Par Joël Knoery

Recherches effectuées dans les laboratoires « Géochimie et Métallogénie, Département
Géosciences Marines, Ifremer Centre de Brest » et « Biogéochimie des Contaminants
Métalliques, Département Biogéochimie et Ecotoxicologie, Ifremer Centre de Nantes ».

ETAT CIVIL ET RENSEIGNEMENTS ADMINISTRATIFS	3
DIPLOMES	5
Titres universitaires	6
Titres scolaires	6
ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT ET DE TRANSFERT DE CONNAISSANCES.....	7
Activités d'enseignement.....	8
Activités d'encadrement de recherche.....	8
ACTIVITES DE RECHERCHE.....	11
Principaux domaine de recherche en chimie appliquée au milieu marin	12
Responsabilité d'équipe de recherche (Ifremer).....	13
Expertise scientifique.....	14
Sociétés professionnelles.....	15
TRAVAUX SCIENTIFIQUES: EXPOSE CHRONOLOGIQUE	16
Publications	17
TRAVAUX SCIENTIFIQUES : EXPOSE ANALYTIQUE :	31
Travaux de chimie analytique basés sur la chromatographie phase gazeuse (CPG).....	32
Opérationnalisation de méthodes d'analyses d'éléments en traces dans le milieu marin (sulfure, Fe, Mn) par la méthode injection à flux continu – colorimétrie (FIA) ou turbidimétrie.....	35
Recherche actuelle et perspectives	47
Références citées dans « recherche actuelle et perspectives ».....	52

Etat civil et renseignements administratifs

Joël Knoery

Né le 21 mars 1963 à Strasbourg (Bas-Rhin)

Nationalité française

Marié, 2 enfants

Service National de 18 mois effectué en tant que VSNA en Virginie, Etats-Unis, en 1988-1990

Adresse personnelle :

58, rue des renards

44300 Nantes

Adresse professionnelle :

Département Biogéochimie et Ecotoxicologie

IFREMER centre de Nantes

Rue de l'île d'Yeu

44311 Nantes Cedex 3

Téléphone :02 40 37 43 11

Télécopie :02 40 37 40 75

Courriel : knoery@ifremer.fr

Diplômes

Titres universitaires

Philosophiae Doctor (Ph.D.) en océanographie décerné par Old Dominion University (Virginie, Etats-Unis d'Amérique), spécialité chimie marine, juin 1993.

Bachelor of sciences (B.S.) en chimie décerné par McPherson College (Kansas, Etats-Unis d'Amérique). Mention « Cum Laude », juin 1986.

Diplôme d'Etudes Universitaires Générales (DEUG B) en physico-chimie de l'Université Louis-Pasteur (Strasbourg II), juin 1984.

Titres scolaires

Diplôme de sortie d'école polyvalente (équivalent au lycée, Armand Racicot, St. Jean Sur Richelieu, Québec), juin 1982.

Baccalauréat série D, mention Assez-Bien, juin 1981.

Activités d'enseignement et d'encadrement de recherche

Activités d'enseignement

Travaux pratiques d'Océanographie Générale (1989-1991) : 4 semestres d'encadrement de travaux pratiques enseignés au niveau ~Bac+2 ; Old Dominion University

Introduction au prélèvement et à l'analyse de sulfure et d'ammonium dissous dans les eaux interstitielles de sédiments marins. (2004) : 2 journées ; Ifremer.

Activités d'encadrement de recherche

Doctorats (co-direction)

1. 2004-2007 A. COZIC. **Thèse de doctorat de chimie à l'Université Denis Diderot (Paris— 7)**. Sujet : Biogéochimie des ligands soufrés réduits dans l'environnement marin côtier.
2. 1997 M. Aballéa. **Thèse de doctorat de chimie à l'Université de Bretagne Occidentale (UBO)**. Contribution à l'étude de l'hydrothermalisme océanique : utilisation de manganèse comme traceur de l'activité hydrothermale dans la région du point triple des Açores. 168pp. Mention Très Honorable.

Encadrement d'étudiants du 3^e cycle :

1. 2000 E. Mamaca **DEA de chimie à l'Université de Bretagne Occidentale (UBO)**. Montage et optimisation d'une méthode de dosage colorimétrique de traces de fer par injection à flux continu dans les échantillons d'eau de mer prélevés au voisinage des volcans de boue en Méditerranée orientale. 18 p.
2. 1999 JB Bodenes **DEA de chimie à l'Université de Bretagne Occidentale (UBO)**. Dosage de traces de manganèse dans l'eau de mer par FIA. Essais des éléments d'un analyseur in situ. 19p.

3. 1998 S. Cariou **DEA de chimie à l'Université de Bretagne Occidentale (UBO)**. Optimisation méthodologique et détermination par FIA du manganèse dans l'eau de mer. Application à l'étude de l'activité hydrothermale sur la ride medio-atlantique. 22pp.
4. 1997 N. Jeannée **DEA Ecole des Mines de Paris - Centre de géostatistique**. Inventaire du manganèse, méthane, hélium dans la colonne d'eau au Sud du point triple des Açores le long de la dorsale médio-atlantique. 56pp.
5. 1996 F. Patural **DEA de chimie à l'Université de Bretagne Occidentale (UBO)**. Comparaison des résines chélatantes 8-HQ et Chélamine pour la préconcentration du manganèse dans l'eau de mer. 21pp.
6. 1994 M. Laur, **DEA de chimie à l'Université de Bretagne Occidentale (UBO)**. Montage et optimisation d'une méthode de dosage colorimétrique de traces de manganèse dans l'eau de mer par injection à flux continu 20pp.

Encadrement d'étudiants autre que DEA

1. 2006 C. Sotin, 5 mois : **Diplôme de Technicien Supérieur de la Mer (CNAM/Intechmer- Cherbourg)**. Mise en place d'une culture en photobioréacteur pour l'étude de l'influence de la concentration et de la spéciation de métaux sur le phytoplancton soumis à un stress métallique., 50pp.
2. 2005 L. Lécureuil, 5 mois : **Diplôme de maître-ingénieur-chimie fine (IUP- Université de Nantes)**. Contribution à la biogéochimie marine côtière: flux à l'interface eau-sédiment et mise en œuvre d'un photobioréacteur. 25pp.
3. 2004 N. Desruelles, 5 mois : **Diplôme de maître-ingénieur-chimie fine (IUP- Université de Nantes)**. Mise en œuvre d'une méthode d'analyse des ligands soufrés dans l'eau de mer. 25pp.
4. 2003 C. Pinaroli, 5 mois : **Diplôme d'agronomie approfondie ENSA-Rennes**. Evolution de la teneur en métal dans les mollusques du littoral français et variabilité climatique à long terme. 60pp.

5. 1999 A. Pierres, 2 mois : **MST Physique Appliquée et Instrumentation, ESI d'Annecy** : Automatisation d'un instrument de mesure du manganèse. 51pp.
6. 1996 C. Bernicot, 5 mois : **Diplôme d'ingénieur en mécanique de l'Ecole Polytechnique de Grenoble**. Etude de la distribution et de la dynamique des paramètres physiques de la colonne d'eau dans la vallée axiale de la dorsale medio - Atlantique. 70pp.
7. 1996 E. Pichavant, 4 mois : **DUT de chimie-Université des Sciences et Techniques de Lille**. Détermination de l'ion iodure en milieu marin. Contribution à la mise en œuvre d'une spectrophotomètre miniature et de son logiciel d'application. 25pp
8. 1995 N. Stéphan, 3 mois : **Maîtrise de chimie à l'Université de Bretagne Occidentale (UBO)** Etude comparative de trois méthodes de préparation de solutions milimolaires d'hydrogène sulfuré. 21pp

Participations à des jurys de thèse de doctorat

1. 2006. S. Gagneux-Moreaux. **Thèse de doctorat** à l'Université de Nantes. Les métaux Cd, Cu, Zn et Pb dans la production de microalgues sur différents milieux de culture : biodisponibilité, bioaccumulation et impact physiologique. 256pp.
2. 2003. M. Waeles. **Thèse de doctorat** à l'Université de Bretagne Occidentale (UBO). Spéciation des éléments métalliques en milieu estuarien et quantification des flux vers le plateau continental. 210pp.

Activités de recherche

Principaux domaines de recherche en chimie marine que j'ai abordé

Chimie analytique dont la quantification est basée sur la chromatographie phase gazeuse (CPG) de composés traces.

- Développement de méthodes d'analyse applicables à l'étude de la biogéochimie des différentes espèces du soufre réduit dans l'océan ouvert et les mers côtières.

Adaptation de techniques de cultures en continu de phytoplancton à l'étude des interactions entre métaux traces et ligands soufrés réduits volatils.

- Mise en œuvre d'un photobioréacteur torique ("planctotron"), chimiquement neutre pour l'étude simultanée des gaz soufrés réduits et des métaux traces.

Mise en œuvre et opérationnalisation de méthodes d'analyses d'éléments dissous en traces dans le milieu marin (sulfure, Fe, Mn)

- Mise au point de méthodes portables et rapides d'analyse d'hydrogène sulfuré, de manganèse et de fer dissous dans l'eau de mer.
- Conception et fabrication d'un analyseur chimique in situ et submersible à 6000m
- Intégration d'un capteur turbidimétrique et d'un enregistreur de données en un équipement autonome pour les grands fonds.

Développements instrumentaux pour la description de gradients chimiques à l'interface eau-sédiment

- Conception de méthodes de prélèvement non-contaminantes et préservant l'intégrité de l'échantillon pour l'étude de la biogéochimie du soufre réduit et des métaux traces en environnement côtier.

Responsabilité d'équipe de recherche (Ifremer)

Adjoint au directeur du département « Biogéochimie et Ecotoxicologie » à Ifremer Nantes, depuis septembre 2003.

- Ce département regroupe 34 permanents (12 techniciens, 22 chercheurs et ingénieurs), et à l'heure actuelle 4 doctorants. Mes responsabilités incluent les suivis des procédures de formation professionnelle des personnels, de l'accueil des stagiaires, de la coordination des activités européennes du département et de la préparation des demandes de crédits de fonctionnement. J'ai aussi co-géré la transition entre deux responsables successifs du Laboratoire « biogéochimie des contaminants organiques » et assumé la direction de cette équipe pendant cette période (4 mois).

Chef du projet de recherche « biodisponibilité et spéciation » (= biospec) ».

- Initié en 2003, ce projet accueille les activités Ifremer menées dans le cadre du projet Thresholds. Ce projet regroupe les activités Ifremer liées à l'évaluation des concentrations totales et de la biodisponibilité et de la spéciation des contaminants métalliques Ag, Cd et Hg dans le milieu marin, et à l'étude de la relation entre la spéciation de ces éléments et le phytoplancton. C'est ce projet qui est un des axes forts de la participation du département au projet GERRICO mené conjointement avec l'Université de Nantes.

Responsable de la partie Ifremer du projet Européen « Thresholds ».

- Financé au 6^e PCRD de l'UE depuis le 1/1/2005 au titre du programme « environmental sustainability 1.1.6.3, alinéa VIII.1b », ce projet de 4 ans et 5000k€ vise à décrire, si elles existent, les courbes "dose-réponse écologique" pour 4 contaminants modèles, et en particulier les niveaux au delà desquels i) l'écosystème répond significativement à un faible accroissement de la concentration, et ii) l'écosystème ne revient plus à son état initial même si les concentrations en contaminants diminuent et retournent à leur niveaux d'origine. Pour ces mêmes contaminants, l'Ifremer déterminera la spéciation et la biodisponibilité pour l'écosystème.

Chargé du démarrage du réseau de laboratoires européens "Eunice".

- En 2002, le département a pris l'initiative de constituer un réseau de laboratoires Européens qui travaillent sur la compréhension des cycles biogéochimiques des contaminants marins. Ce réseau appelé EUNICE (EUropean Network for Investigations of Chemical contaminants in the marine Environment) a la particularité d'être construit sur le socle de collaborations durables initiées de façon informelle, ou avec les premiers programmes cadres européens. Parmi les critères de choix des laboratoires (un laboratoire par pays), on compte la préexistence de collaborations et le désir et capacité prouvés des chercheurs de travailler ensemble pour atteindre des objectifs communs. Comme objectifs commun, les priorités sont i) le développement conjoint de nouveaux outils et de méthodologies pour l'échantillonnage, l'analyse, et l'interprétation, ii) l'élaboration en commun de programmes de recherche, et les participations croisées à leur réalisation, et iii) l'échange de personnel scientifiques.

Expertise scientifique

Expertise internationale

- Lecteur auprès des revues internationales *Geochimica et Cosmochimica Acta* (Facteur d'Impact, FI 2.76), *Limnology and Oceanography* (FI 3.17), *Marine Chemistry* (FI 2.18), *Estuaries* (FI 1.34), *Estuarine and Coastal Shelf Science* (FI 1.20).
- Membre de groupe de travail du programme international InterRidge sur la distribution globale des champs hydrothermaux (1999-2003).

Expertise nationale

- Evaluation de campagnes océanographiques à caractère technologique du CIRMAT et CIRMED.
- Evaluation scientifique du projet Ifremer DESANS centré sur la crevetticulture en Nouvelle Calédonie (impact des relations sédiment-colonne d'eau sus-jacente en conditions hypertrophiques).

- Evaluation de dossier de tierce expertise pour l'utilisation du domaine maritime par exploitation industrielle classée (impact sur l'environnement marin lié au rejet de manganèse dans le lagon corallien de Nouméa).
- Membre du Comité Scientifique et Technique de la Surveillance du milieu marin jusqu'à la redéfinition des ses mandats (2002-2005),

Créé en octobre 1993, le CSTS avait pour mandat la conduite de la réflexion sur l'évolution de la surveillance du milieu marin côtier et des ses ressources, le maintien de la cohérence des réseaux, et l'évaluation et à la prospective en matière de stratégie de surveillance. Il émettait des avis et des recommandations. Au travers de son rôle d'évaluation et de proposition, le CSTS peut être considéré comme un "conseil scientifique des réseaux". En tant que membre de ce Comité, je donne mon avis sur les dossiers présentés, et sur les stratégies suivies par les réseaux de surveillance du littoral français: réseau de contrôle microbiologique (REMI), réseau de surveillance du phytoplancton et des phycotoxines (REPHY) et le réseau national d'observation de la qualité du milieu marin (RNO).

Sociétés professionnelles

Membre de l'American Geophysical Union (AGU) depuis 1986 et de l'American Society of Limnology and Oceanography (ASLO) depuis 2002.

Travaux scientifiques: exposé chronologique

Publications

La numérotation identifie les publications à comité de lecture. Les différentes polices de caractère employées permettent de distinguer les informations suivantes : **Impact Factor** est en **caractères gras** s'il est connu, chapitre d'ouvrage (police sans sérif), et les *rappports (italiques)*. La présence éventuelle de mes étudiants et stagiaires parmi les auteurs est signalée par un soulignement et une police de caractère en gras.

1. T. Andreae, G. A. Cutter, N. Hussain, J. Knøery, M. Andreae. 1991. Hydrogen sulfide and radon in and over the western Atlantic Ocean, *Journal of Geophysical Research*, 96, pp 18753-18760 (**IF 2.25**)
2. G. A. Cutter and J. Knøery. 1992 Determination of Carbon, Nitrogen, Sulfur and Inorganic Sulfur Species in Marine Particles in *Marine Particles: Analysis and Characterization*. Geophysical Monograph (63). D. C. Hurd and D. W. Spencer eds, American Geophysical Union, Washington, DC (USA), pp. 57-63.
3. J. Knøery and G. A. Cutter. 1993 Determination of sulfide species and carbonyl sulfide in natural waters using specialized collection procedures and gas chromatography with flame photometric detection, *Analytical Chemistry* (65), pp. 976-982. (**IF 5.09**)
4. G. A. Cutter and J. Knøery. 1993 Carbonyl sulfide in two estuaries and shelf waters of the North Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, (43), pp. 225-234. (**IF 2.18**)
5. J. Knøery and G. Cutter 1994. Biogeochemistry of dissolved hydrogen sulfide species and carbonyl sulfide in the western North Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (58) 5421-5431 (**IF 2.76**)
6. R. Walsh, G.A. Cutter, W.M. Dunstan, J. Knøery et J. T. Elder. JT 1994 . The biogeochemistry of hydrogen sulfide: Phytoplankton production in the surface ocean, *Limnology and Oceanography*, (39) pp. 941-948. (**IF 3.17**)
7. Fouquet, J.-L. Charlou, J.-P. Donval, J. Knøery, H. Ondréas, H. Pellé, N. Lourenço, M. K. Tivey, 1995. Atlantic hot vents and lava lakes. *Nature*, (377) p201. (**IF 30.4**)

8. C. R. German, L. M. Parson and HEAT **Scientific Team**, 1996: Hydrothermal exploration near the Azores Triple Junction: tectonic control of venting at slow spreading ridges?, *Earth and Planetary Sciences Letters* (138), 93-104. **(IF 2.72)**
9. Ondréas, H., Fouquet, Y., Voisset, M. and **Knoery**, J. 1997 Detailed Study of Three Contiguous Segments of the Mid-Atlantic Ridge, South of the Azores (37°N to 38°30'N), Using Acoustic Imaging Coupled with Submersible Observations, *Marine Geophysical Researches* (19) 231-255. **(IF 0.69)**
10. J. **Knoery**, JL Charlou, JP Donval, M. Aballéa, Y. Fouquet and H. Ondréas. 1998. Distribution of dissolved sulfide, methane, and manganese near the seafloor at the Lucky Strike (37°17'N) and Menez Gwen (37°50'N) hydrothermal vent sites on the Mid-Atlantic Ridge. *Deep Sea Research* 45, pp367-386. **(IF 2.95)**
11. Jean-Baptiste, P., Bougault, H., Vangriesheim, A., Charlou, J.L., **Knoery**, J., Fouquet, Y., Needham, D., German, C. 1998 Mantle 3-He in hydrothermal vents and plume of the Lucky Strike site (MAR 37°17'N) and associated geothermal heat flux. *Earth and Planetary Science Letters* 157 pp56-77. **(IF 2.72)**
12. M. **Aballéa**, J. **Knoery**, P. Appriou, H. Bougault, J.-L. Charlou, J.-P. Donval, J. Etoubleau, C. R. German and M. Miranda. 1998 Manganese distribution and behavior in the water column near the Azores Triple Junction along the Mid-Atlantic Ridge and in the Azores domain. *Deep Sea Research* 45, pp1319-1338. **(IF 2.95)**
13. H. Bougault, M. **Aballéa**, J. **Knoery**, J.L. Charlou, P. Jean-Baptiste, P. Appriou, H.D. Needham, C. R. German, M. Miranda. 1998 FAMOUS and AMAR segments on the mid-Atlantic ridge: ubiquitous hydrothermal Mn, CH₄, delta³He signals along the rift valley walls and rift offsets. *Earth and Planetary Science Letters* 161 pp1-17. **(IF 2.72)**
14. German-C-R; Parson-L-M; Bougault-H; Coller-D; Critchley-M; Dapoigny-A; Day-C; Eardley-D; Fearn-A; Flewellen-C; Kirk-R; Klinkhammer-G; **Knoery**-J; Landure-J-Y; Ludford-E; Miranda-M; Needham-H-D; Patching-J; Pearce-R; Pelle-H; Rouse-I; Scott-J;

Stoffregen-P; Taylor-P; Teare-D; Wynar-J. 1998 Topographic control of a dispersing hydrothermal plume. *Earth and Planetary Science Letters* 156 pp267-273. (IF 2.72)

15. E. Gracia, J.-L. Charlou, J. **Knoery**, and L. M. Parson 2000 Non-transform Offsets along the Mid-Atlantic Ridge south of the Azores (38°N-34°N): Ultramafic exposures and hosting of hydrothermal vents. *Earth and Planetary Science Letters*, 177 pp 89-103 (IF 2.72)

16. Charlou JL, JP Donval, E. Douville, P. Jean-Baptiste, J. **Knoery**, Y. Fouquet, A. Dapoigny, M. Stievenard. 2000 Compared geochemical signatures and the evolution of Menez Gwen (37°50'N) and Lucky Strike (37°17'N) hydrothermal fluids, south of the Azores Triple Junction on the Mid-Atlantic Ridge. *Chemical Geology* (171) pp 49-75 (IF 2.44)

17. Auzende J.M., Ishibashi J., Beaudoin Y., Charlou J.L., Delteil J., Donval J.P., Fouquet Y., Gouillou J.P., Ildefonse B., Kimura H., Nishio Y., **Knoery** J., Ruellan E., 2000. Les extrémités orientale et occidentale du bassin de Manus, Papouasie- Nouvelle Guinée, explorées par submersible : la campagne Manaute. *Compte Rendus de l'Académie des Sciences, série II, tome 331*, 119-126. (IF 0.41)

18. Auzende JM, Ishibashi J, Beaudouin Y, Charlou JL, Delteil J, Donval JP, Fouquet, Y, Gouillou, JP, Kimura H, Nishio, Y, **Knoery** J, Ruellan E. 2000 Extensive magmatic and hydrothermal activity documented in Manus Basin. *EOS, Trans. Am. Geophys. Union* (81)pp. 449-453.

19. J. **Knoery**, C. R. German, J.-L. Charlou, J.-P. Donval, Y. Fouquet. 2001 Distribution and behavior of dissolved hydrogen sulfide in hydrothermal plumes. *Limnology and Oceanography*, (46) 2 pp461-464 (IF 3.17)

J. **Knoery** 2001a *Données de la campagne IRIS . Traces métalliques dissoutes. Rapport des données discrètes et en continu. Rapport interne DRO/GM 2001-22, 46pp.*

J. **Knoery** 2001b *Campagne ZaiAngo-ROV leg 2. Traces métalliques dissoutes. Rapport des données discrètes et en continu. Rapport interne DRO/GM 2001-26, 32pp.*

J. **Knoery** 2001c Campagne MANAUTE. Traces métalliques dissoutes. **Rapport** des données en continu. Rapport interne DRO/GM 2001-27, 16pp.

J. **Knoery** 2001d Guide de l'utilisateur des sondes de turbidité autonomes (TBD) **Rapport** interne DRO/GM 2001-23, 45pp.

J. **Knoery** 2002 L'analyseur in situ : sa conception et son utilisation. **Rapport** interne DRO/GM 2002-05. 50pp.

20. J.L. Charlou, J.P. Donval, Y. Fouquet, H. Ondreas, J. **Knoery**, P. Cochonat, D. Levache', Y. Poirier, P. Jean-Baptiste, E. Fourre', B. Chazallon, ZAIROV Leg 2 Scientific Party 2004 Physical and chemical characterization of gas hydrates and associated methane plumes in the Congo–Angola Basin. Chemical Geology (205) 405-425 (IF 2.44)

21. P. Jean-Baptiste, J.-L. Charlou, J. **Knoery**, Y. Fouquet and C.R. German. 2004 Helium isotopes at the Rainbow hydrothermal site (Mid-Atlantic Ridge, 36°14'N). Earth and Planetary Science Letters (221) 325-335 (IF 2.72)

22. V. Bouchet, Debenay, JP, Sauriau PG, **Knoery** J. Soletchnik P. Behavior of benthic foraminifera during a temperature-induced dystrophic crisis affecting Pacific oysters in Marennes-Oléron Bay (French Atlantic Coast): implications for their use as proxies in oyster farming areas. Marine Micropaleontology (*soumis juin 2006*, IF 1.28)

23. **J. Knoery, A. Cozic**, B Averty, E. Viollier, J.C. Jouin The suprabenthic sampler for nearshore environments (Susane): a new device to collect simultaneously closely-spaced water samples immediately above the sediment water interface. Limnology and Oceanography: Methods (IF 3.17, *soumis le 11 août 2006*)

C.R.German, A.N.Thurnherr, J. **Knoery**, J-L.Charlou, P.Jean-Baptiste, H.N.Edmonds, 2006 Hydrothermal fluxes from the Rainbow vent-site, Mid-Atlantic Ridge: new constraints on global ocean vent-fluxes. Nature, **to be submitted in 2006**, IF 30.4)

Cozic and J. Knoery. A new method for the simultaneous analysis of volatile reduced sulfur compounds in natural waters, *sera soumis à Analytical Chemistry à l'automne 2006*

Note: la baisse ponctuelle de la fréquence de parution de publications observée vers le début des années 2000 est due à mon changement d'orientation et d'activité scientifiques. En effet, c'est en 2002 que j'ai effectué la transition des recherches sur les traceurs de l'hydrothermalisme océanique vers les études sur les interactions entre les métaux trace dissous, leurs ligands et le phytoplancton. Ce changement de portage a nécessité un temps d'adaptation et de développement de collaborations, de moyens et d'instrumentation de laboratoire, et de la mise au point en chimie analytique.

Communications en colloque depuis 1993

1993

1. J. **Knoery** 1993. The biogeochemistry of hydrogen sulfide in the open ocean. Dissertation symposium on chemical oceanography,(11) p12.
2. J. **Knoery** 1993. Hydrothermal research at Ifremer/Géosciences marines, Ridge Theoretical Institute (3), p.32

1994

3. J. **Knoery**, J.-L. Charlou, J.-P. Donval, Y. Fouquet, H. Pellé, H. Ondréas, I. Costa, N. Lourenço, M. K. Tivey, et M. Ségonzac 1994. Sulfide as a Hydrothermal Plume Tracer: Preliminary Results from the MENEZ GWEN and LUCKY STRIKE Segments, Mid-Atlantic Ridge (Diva-I cruise, May 1994). EOS Trans. Am. Geophys. Union (75) p. 313.
4. J.-P. Donval, J.-L. Charlou, J. **Knoery**, Y. Fouquet, I. Costa, N. Lourenço, H. Ondréas, H. Pellé, M. Ségonzac, et M. K. Tivey 1994. Compared chemistry of hydrothermal fluids collected with Nautile at Lucky Strike (37°17'N) and the new Menez Gwen (37°50') sites on the mid-Atlantic ridge (Diva-I cruise, May 1994) EOS Trans. Am. Geophys. Union (75) p. 312.

5. Y. Fouquet, J.-L. Charlou, J.-P. Donval, J. **Knøery**, H. Pellé, H. Ondréas, M. Ségonzac, I. Costa, N. Lourenço, et M. K. Tivey 1994. Geological setting and comparison of the Menez Gwen and Lucky Strike vent fields at 37°50' and 37°17'N on the mid-Atlantic ridge: preliminary results of the DIVA-1 diving cruise with Nautilé EOS Trans. Am. Geophys. Union (75) p. 312.
6. G.A. Cutter and J. **Knøery** Examining Trace Metal Complexation by Hydrogen Sulfide Species at Nanomolar Concentrations: New Approaches and Implications for Silver in Proceedings of the Second International Conference Transport, Fate and Effects of Silver in the Environment held September 11-14, 1994 at University of Wisconsin-Madison, USA pp 28-31
7. C. E. German, L. M. Parson, et HEAT **Scientific Party** 1994. Hydrothermal exploration at the Azores Triple Junction EOS Trans. Am. Geophys. Union (75) p. 311.

1995

8. Y. Fouquet, J.-L. Charlou, J.-P. Donval, J. **Knøery**, H. Ondréas, F. Barriga, I. Costa, N. Lourenço, M. K. Tivey 1995. Diva-I cruise. Geological control, fluid and deposits of Lucky Strike and Menez Gwen hydrothermal sites near the Azores Triple Junction. MAST Days and Euromar Market.
9. H. Bougault, J. **Knøery**, J.-Y. Landuré, H. Pellé, M. **Aballéa**, P. Appriou, J.-L. Charlou, H. Needham, A. Dapoigny, P. Jean-Baptiste, C.R. German 1995. Marflux/ATJ: Heat Cruise. Hydrothermal activity along the Mid-Atlantic ridge axis, south of the Azores triple junction. Mn, CH₄, and He plumes from dynamic hydrocasts. MAST Days and Euromar Market.
10. M. **Aballéa**, J. **Knøery**, H. Bougault, J.-Y. Landuré, H. Pellé, P. Appriou, M. **Laur**, et C.R. German 1995. Preliminary results from the Marflux/ATJ program: Characterization of hydrothermal plumes using manganese samples collected with dynamical hydrocasts. Trans. Europ. Union Geosci. (8) p. XIII-4 (8).
11. H. Bougault, J. **Knøery**, J.-Y. Landuré, H. Pellé, M. **Aballéa**, P. Appriou, J.-L. Charlou P. Jean-Baptiste et C.R. German 1995. Marflux/ATJ: HEAT cruise. Hydrothermal activity along the mid-Atlantic ridge axis, south of the Azores triple junction. Mn, CH₄, He plumes from dynamic hydrocasts. Trans. Europ. Union Geosci. (8) p. XIII-4 (9).
12. J.-L. Charlou, J.-P. Donval, J. **Knøery**, Y. Fouquet, I. Costa, N. Lourenço, H. Ondréas, H. Pellé, M. Ségonzac, et M. Tivey 1995. Diva-1 cruise (May 1994): Effects of pressure and lava lake proximity on the Lucky Strike and Menez Gwen hydrothermal fluids chemistries. Trans. Europ. Union Geosci. (8) p. XIII-4 (9).
13. J. **Knøery**, J.-L. Charlou, J.-P. Donval, Y. Fouquet, H. Pellé, H., Ondréas, I. Costa, N. Lourenço, et M. Tivey, M. Ségonzac 1995. Results from Divanaut-1 diving cruise: sulfide distribution in the hydrothermal plumes above the Menez Gwen and Lucky Strike hydrothermal venting sites. Trans. Europ. Union Geosci. (8) p. XIII-4 (10).

14. C.R. German, L.M. Parson, HEAT **scientific Party** 1995. Hydrothermal exploration at the Azores Triple Junction (MARFLUX/ATJ). Trans. Europ. Union Geosci. (8) p. XIII-4 (5P).

1996

15. M. **Aballéa**, J. **Knoery**, P. Appriou and H. Bougault. Large-scale manganese distribution in the vicinity of the Azores Triple Junction. 1996 Terra Nova (9 Suppl.) p 546.

16. L. Parson, D. Fornari, S. Humphris, Marflux/ATJ, and LUSTRE **scientific Parties**. 1996 Intra-segment partitioning of neovolcanic and neotectonic activity at the MAR south of the Azores: More insights at an unstable axis. Terra Nova (9 Suppl.) p 512

17. J. **Knoery**, J.-L. Charlou, M. **Aballéa**, J.-P. Donval, Y. Fouquet. Near seafloor distribution of hydrothermal tracers (Sulfide, Methane, Manganese) in Lucky Strike and Menez Gwen segments. 1996 J. Conf. Abstracts (1), p. 808.

18. H. Bougault, J. **Knoery**, J. L. Charlou, H. D. Needham, P. Appriou, M. **Aballéa**, P. Jean-Baptiste, C. R. German, M. Miranda, C. H. Langmuir. Marflux/ATJ. Hydrothermal activity along the Mid-Atlantic ridge axis, in the area of the Azores Triple Junction. Mn, CH₄, He plumes from dynamic hydrocasts. 1996 J. Conf. Abstracts (1), p. 761.

19. H. Bougault, J.L. Charlou, J. **Knoery**, M. **Aballea**, P. Appriou, P. Jean Baptiste. Mapping continuous methane fluxes or accidental discharge to the Ocean. Presented at the Gas Hydrate Symposium, Ghent, Belgium 6/1996.

20. J.-L. Charlou, H. Bougault, Y. Fouquet, J.P. Donval, E. Douville, J. **Knoery**, M. **Aballéa**, H. D. Needham, P. Jean-Baptiste, P. A. Rona, C. H. Langmuir, C. R. German. Methane degassing, hydrothermal activity and serpentization between the Fifteen-twenty fracture zone area and the Azores Triple junction area (Mid-Atlantic Ridge), 1996 J. Conf. Abstracts (1), p. 771.

21. P. Jean-Baptiste, J.-C. Dutay, A. Dapoigny, P. Allard, H. Bougault, J.-L. Charlou, Y. Fouquet, J. **Knoery**, A. Vangriesheim, D. Needham, P. Rona. Hydrothermal activity on the Mid-Atlantic Ridge from 15°N to 65°N: helium isotopes distribution and constraints on hydrothermal fluxes. 1996 J. Conf. Abstracts (1), p. 803.

1997

22. J. **Knoery** J., E. Baker, J.-L. Charlou, J.-P. Donval, Y. Fouquet, C. R. German and G. J. Massoth, Hydrothermal plumes traced by dissolved sulfide, in Marine Analytical Chemistry for monitoring and Oceanographic Research, edited by S. Blain, Université de Bretagne Occidentale, Plouzané, France, 1997.

23. E Douville, J L Charlou, J P Donval, J **Knoery**, Y Fouquet, P Bienvenu, P Appriou Trace Elements in Fluids From the New Rainbow Hydrothermal Field (36°14 N, MAR): A Comparison With Other Mid-Atlantic Ridge Fluids EOS Trans. Am. Geoph. Union (78) 832
24. J. **Knoery**, M. **Aballéa**, JL Charlou, JP Donval, E Douville, Y Fouquet, C German, JY Landuré, AM LeClerc, H Pellé, E Ponzeverra, Flame and Flores scientific parties Total Dissolvable Manganese Distribution South of the Azores: Results From the FLAME and FLORES Cruises Fluids, EOS Trans. Am. Geoph. Union (78) 831
25. J L Charlou, J P Donval, E Douville, J **Knoery**, Y Fouquet, H Bougault, P J Baptiste, M Stievenard, C German, High Methane Flux Between 15°N and the Azores Triple Junction, Mid-Atlantic Ridge, Hydrothermal and Serpentinization Processes Fluids EOS Trans. Am. Geoph. Union (78) 831
26. Y Fouquet, J L Charlou, H Ondreas, J **Knoery**, J P Donval, E Douville, R Apprioual, P Cambon, H Pellé, J Y Landuré, A Normand, E Ponzevera, C German, L Parson, F Barriga, I Costa, J Relvas, A Ribeiro. Discovery and First Submersible Investigations on the Rainbow Hydrothermal Field on the MAR (36°14N), Fluids EOS Trans. Am. Geoph. Union (78) 832
27. J P Donval, J L Charlou, E Douville, J **Knoery**, Y Fouquet, E Ponzevera, P Jean-Baptiste, M Stievenard, C German. High H₂ and CH₄ Content in Hydrothermal Fluids From Rainbow Site Newly Sampled at 36°14'N on the AMAR Segment, Mid- Atlantic Ridge (Diving FLORES Cruise, July 1997): Comparison With Other MAR Sites, Fluids EOS Trans. Am. Geoph. Union (78) 832
28. C. R. German and the FLAME **scientific Party**. FLAME: The fluxes at AMAR experiment, Fluids EOS Trans. Am. Geoph. Union (78) 831

1998

29. J.-L Charlou, C. German, J. **Knoery** and P. Jean-Baptiste. Hydrothermal activity along the MAR near the Azores. MOMAR workshop, Lisbonne, 11/1998
30. J.-L. Charlou, JP Donval, E Douville, J. **Knoery**, Y Fouquet, P. Jean-Baptiste, C. Bourg, D. Prieur and C. R. German. Fluides hydrothermaux en contexte de roches ultrabasiques, exemples de Logatchev (14°45'N) et Rainbow (36°14'N) sur la dorsale médio-Atlantique Réunion des Sciences de la Terre, Brest 4/1998

1999

31. J. **Knoery**, **M. Aballéa**, H. Bougault, JL Charlou, JP Donval, J. Etoubleau, Y Fouquet, CR German, P. Jean-Baptiste. Hydrothermal exploration on the Mid-Atlantic ridge (MAR) near the Azores Triple Junction (ATJ) Geophysical Research Abstract, (1)p 420
32. CR German, Richards, K, Lam, M, Thurnherr, A, Charlou, JL, **Knoery**, J., Donval, JP, Jean-Baptiste, P, LeClerc, A. A Segment Scale Study of Fluxes Through the Rainbow Hydrothermal Plume, 36N Mid-Atlantic Ridge American geophysical Union meeting, San Francisco 12/1999

2000

33. J.L. Charlou, P. Jean-Baptiste, JP Donval, J. Knoery, JP Foucher, H. Pellé, and the Médinaut scientific party. High methane concentrations in plumes and brines associated with mud volcanoes of the Eastern Mediterranean Sea (Medinaut diving cruise, Nov.-Dec. 1998). Saint Petersburg, sept 2000
34. JL Charlou, JP Donval, E Douville, J. Knoery, Y fouquet, P. Jean-Baptiste, N. Holm. Serpentinisation des roches ultrabasiqes du manteau: processus géochimique favorable à la production d'hydrogène, hydrocarbures et de molécules organiques pre-biotiques. Journées Dorsales 2000 Roscoff p. 2
35. J. Knoery, H. Pellé, JY Landuré, GJ Massoth*, Y Auffret, JM Auzende, H. Bougault, J.L.. Charlou, JP Donval, Y. Fouquet, F. Harmegnies, A. Pierres, et l'équipe embarquée de la campagne MANAUTE. Utilisation de l'Analyseur in Situ lors de la campagne MANAUTE : distribution du manganèse dissous dans le bassin de Manus Journées Dorsales 2000 Roscoff p.3
36. PM Sarradin, R. Riso, N. Le Bris, JC Caprais, Y. Fouquet, J. Knoery, P. Zuddas. Environnement métallique des communautés hydrothermales: approche préliminaire et perspectives. Journées Dorsales 2000 Roscoff, p42
37. J.L. Charlou Donval, J P Douville, E Knoery, J Fouquet, Y Auzende, J M Baptiste, P J Gamo, T Ishibashi, J Urabe, T Mineral and gas Geochemistry of Hydrothermal Fluids from the Manus Compared to Fluids from Oceanic Ridges. Results of the ManusFlux (1995) Manaute (2000) Diving Cruises American Geophysical Union- Western Pacific Geosciences meeting, Tokyo juin 2000, page OS52B-04 INVITED
38. Charlou J.L., Donval J.P., Fouquet Y., Knoery J., Douville E., Jean Baptiste P., Holm N., 2000. Hydrogène : source d'énergie pour la synthèse de molécules hydrocarbonées et prébiotiques durant la serpentinisation au site hydrothermal Rainbow (36°14'N, MAR). RST 2000 18ème Réunion des Sciences de la Terre, 17-20 avril 2000 Paris. résumé , 103.
39. Fouquet Y., Charlou J.L., Ondréas H., Radford Knoery J., Cambon P., Barriga F., Costa I., Relvas J., Ribeiro A., German C., 2000. Hydrothermal processes in oceanic ultramafic environments: the Rainbow

hydrothermal sulfide deposit. 31 st International Geological Congress, 6-17 august 2000, Rio de Janeiro. Abstract, .

40. Auzende, J , Ishibashi, J , Baudouin, Y , Charlou, J , Delteil, J , Donval, J , Fouquet, Y , Gouillou, J , Ildefonse, B , Kimura, H , Nishio, Y , **Knoery**, J , Ruellan, E, Tectonic Evolution and Hydrothermal Processes in Manus Basin: MANAUTE Cruise; New STARMER Project Cruises American Geophysical Union- Western Pacific Geosciences meeting, Tokyo juin 2000 page OS52B-03

2001

41. J. **Knoery**, Dorval J.P., Landuré J.Y., Pellé H., Charlou J.L., Donval J.P., Fouquet Y.,2001. On the spatial/temporal variability of dissolved manganese concentrations at the vent field scale observed by in situ analysis. Deep-Sea Hydrothermal Vent Biology, October 8 – 12 2001, Brest.. Abstract

42. Ruellan E., Auzende J.M., Ildefonse B., Ishibashi J.I., Baudouin Y., Charlou J.L., Delteil J., Fouquet Y., Kimura H., Nishio Y., **Knoery** J., 2001. Active back-arc opening processes in Manus basin: new insights from Manaute cruise (New Starmer project). European Geophysical Society, april 2001, Nice. Abstract in, Newsletter European Geophysical Society, 78, GRA3, 755.

43. Vangriesheim A., **Knoery** J., Khripounoff A., Pennec S., Degres Y., Guillerme O.,2001. TBD, aversatile stand –alone device to monitor turbidity in the deep ocean. Deep-Sea Hydrothermal Vent Biology, October 8 – 12 2001, Brest. Abstract

2004

44. Samain J.F., P. Boudry, L. Dégremont, P. Soletchnik, S. Pouvreau, M. Ropert, E. Bédier, J. Haure, J. Moal, K. Costil, C. Lambert, V. Boulo, J.L. Nicolas, F. Le Roux, T. Renault, T. Burgeot, C. Bacher, J. **Knoery** as representatives of the Morest Cie (2004) Summer mortality in the Pacific Oyster *Crassostrea gigas* : overview of three year results of the cooperative “Morest” project in France. Présentation des travaux à la délégation mexicaine du CIBNOR, Juin 2004.

45. Gonzalez J.L., Chiffolleau J.F., **Cozic** A., **Knoery** J., Thouvenin B., Auger D. et Rozuel E. 2005. Modélisation de la spéciation des contaminants métalliques en milieu estuarien : application à l’argent. Séminaire du programme Seine Aval (phase III), Rouen, 7 et 8 Septembre 2005.

2005

46. **Cozic** A., **Knoery** J. (2005) Production and Role of Volatile Reduced Sulfur Ligands (LSRV) on Metal Speciation. . AMBIO1 – Advances in Marine Biogeochemistry, National Oceanography Centre, Southampton 5-6 september

47. **Knoery J., Cozic A.**, (2005) The Epibenthic Sampler, a new device for fine-scale sampling of the water column immediately above the sediment. AMBIO1 – Advances in Marine Biogeochemistry, National Oceanography Centre, Southampton 5-6september
48. Samain JF, L.Degremont, P.Boudry, P.Soletchnik, S.Pouvreau, M.Roport, E.Bedier, J.Haure, J.Moal, K.Costil, C.Lambert, V.Boulo, JL.Nicolas, F.Le Roux, T.Renault, T.Burgeot, C.Bacher, J.**Knoery** as representatives of Morest partners (2005). Main results of the 2001-2004 “MOREST” project on summer mortality in the Pacific oyster *C.gigas*. 8th International Conference on Shellfish Restoration, Brest, France, October.
49. Bédier E., P.G. Fleury, A. Langlade, J.R. **Knoery** (2004) Étude des relations mortalités et sédiment en baie de Quiberon. Poster Salon de l'ostréiculture et des cultures marines, La Trinité sur Mer, 11-13 Septembre 2004.
50. Fleury P.G., A. Langlade, J.F. Bouget, S. Claude, J.R. **Knoery** & F. Quiniou (2003). Essai de caractérisation des mortalités d'huîtres creuses en eau profonde (baie de Quiberon). Journées Morest, La Rochelle, 2-28 novembre 2003.
51. Soletchnik P, Malet N, Le Moine O, Malestroit P, **Knoery** J.R, Bretaudeau J, Razet D, Blouin F & Sauriau P.G. Étude de la Dynamique des mortalités estivales de *Crassostrea gigas*. Étude du modèle "plat-table" du Bassin de Marennes Oléron, Part II, Caractérisation des environnements. Séminaire Morest 26-27-28 Novembre 2003, La Rochelle.
52. **Knoery** J., Roport M., Soletchnik P., Quiniou F., E. Bedier. Thème I : Evaluation des risques de mortalités de *C.gigas* dans leurs écosystèmes. Le risque sédimentaire. Colloque Morest, Aber Wrac'h les 23-25 Novembre 2005.

2006

53. M. Roport, J. Mazurié, E. Bédier, F. Le Coz, P. Soletchnik et 20 autres dont J. **Knoery**. Caractérisation des facteurs de risques associés aux mortalités estivales. Thème I : Evaluation des risques dans les écosystèmes conchyliques. Séminaire de restitution de La Rochelle, 14-15 mars 2006.
54. T. Burgeot, B. Gagnaire, T. Renault, J. Haure, D. Moraga, E. David, I. Boutet, et 31 autres dont J. **Knoery** . Caractérisation des facteurs de risques associés aux mortalités estivales. Risque associé au stress environnemental Synthèse 2002 – 2005 Thème III : Evaluation des risques dans les écosystèmes conchyliques. Séminaire de restitution de La Rochelle, 14-15 mars 2006.
55. C. Lambert, J. Moal, S. Pouvreau, G. Le Moullac, JF Samain et 33 autres dont J. **Knoery** Caractérisation des facteurs de risques associés aux mortalités estivales. Thème 6 : risques associés à la température. Séminaire de restitution de La Rochelle, 14-15 mars 2006.

56. JF Samain, M. Ropert, E. Bédier, P. Soletchnik, J. Mazurié, F. Le Coz et 37 autres dont J. **Knoery**. Caractérisation des facteurs de risques associés aux mortalités estivales. Thème 7 : Gestion des risques. Recommandations pour une gestion et prévision des mortalités estivales. Séminaire de restitution de La Rochelle, 14-15 mars 2006.

57. **Cozic**, G. Sarazin et **J. Knoery**. Distribution et Rôle des Espèces Soufrées Volatiles Réduites (ESVR) sur la Spéciation Métallique en estuaire de la Seine. Séminaire de restitution Seine-Aval III, Rouen, 12 Octobre 2006.

Synthèse de mes 18 publications pour lesquels le facteur d'impact est disponible (sur un total de 23 parues ou soumises)

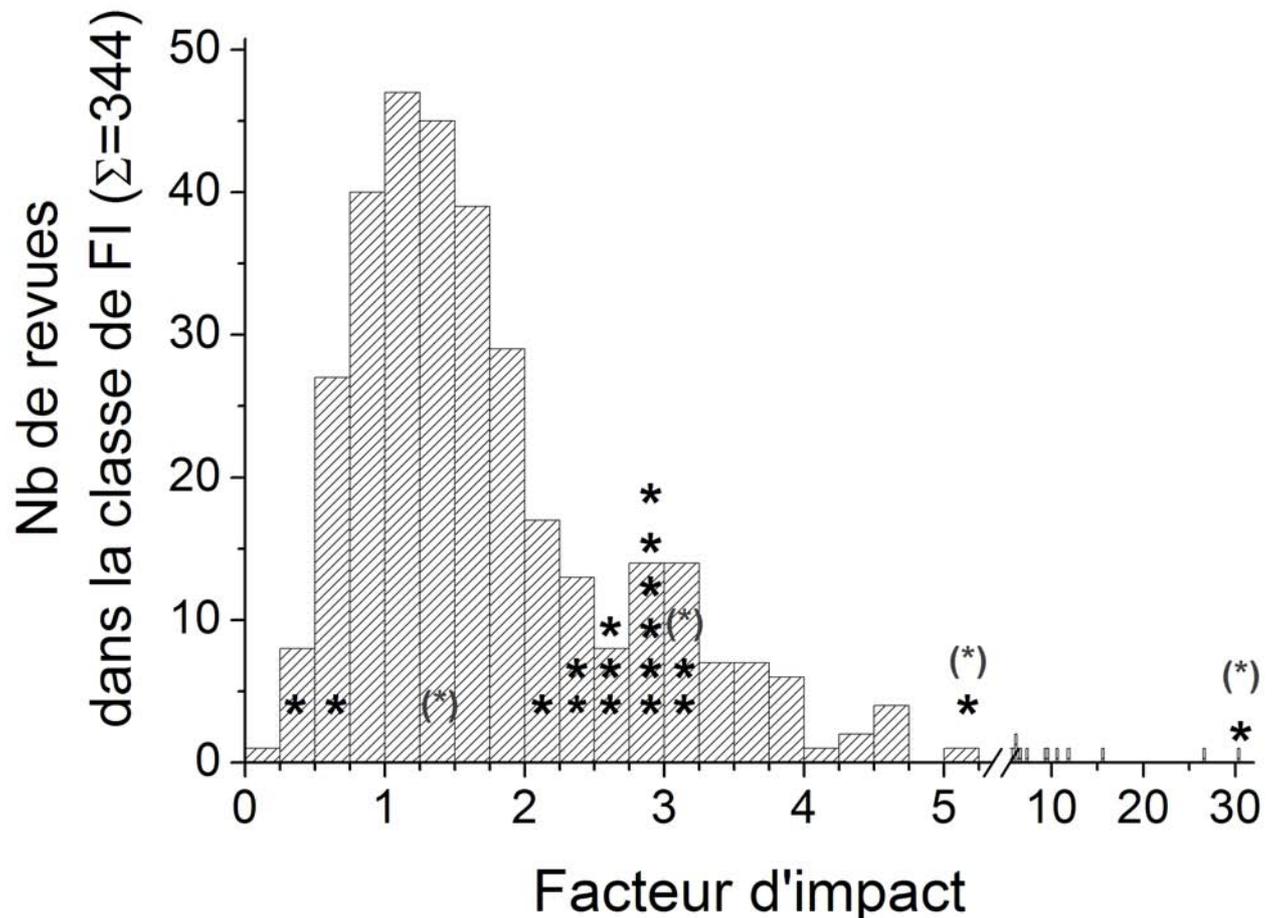


Figure 1 : Pour comparer la qualité de mes publications à celles de mes pairs français, j'ai représenté en hachuré les revues retenues par la section 19 du CNRS intitulée « Système Terre : enveloppes superficielles » et les ai classées en fonction de leur facteur d'impact de 2002. Les astérisques sur cet histogramme montrent les positions de mes publications parues; celles entre parenthèses et grisées correspondent aux publications soumises ou dont la rédaction est en cours de finalisation. Il est à noter que les facteurs d'impact n'existent pas pour toutes les publications revues par un comité de lecture. La liste des titres des revues et le suivi de leurs facteurs d'impact relevant de la section 19 du CNRS sont disponibles sur :

<http://www-section19.obs.ujf-grenoble.fr/Evaluation/SupSection12.htm>. Les mots clé de cette section incluent système climatique : couplages entre océan, atmosphère, continent, cryosphère et biosphère, changement global, anthropisation, impacts, cycles biogéochimiques des écosystèmes marins, physique, dynamique, chimie et biologie des domaines océanique et côtier. Le domaine de compétence de celle-ci recouvre donc pleinement l'ensemble des activités de recherche que j'ai pu mener jusqu'à présent.

Travaux scientifiques : exposé analytique :

Cet présentation reprend les principales activités entreprises au cours de ma carrière scientifique et les décrit thème par thème et les replace dans leur contexte scientifique.

Travaux de chimie analytique basés sur la chromatographie phase gazeuse (CPG)

Introduction

Ces travaux ont été conduits principalement dans le laboratoire du Dr. G. A. Cutter (School of earth and ocean sciences, Old Dominion University, Norfolk, Virginie, Etats-Unis), dont les thèmes de recherche sont centrés sur la biogéochimie des éléments métalloïdes (Sélénium, Arsenic, Antimoine) et du soufre réduit, et la compréhension des processus océaniques qui déterminent leurs cycles naturels. La mise au point de méthodes de quantification des concentrations dans les matrices naturelles des milieux marin et lacustre, ainsi que de la spéciation redox de ces éléments s'inscrit clairement dans le domaine de la recherche à caractère fondamental. Néanmoins, ces activités trouvent des applications directes dans la compréhension des mécanismes de contamination par les métalloïdes des lacs qui en sont les réceptacles. Ce problème est particulièrement aigu dans le cas de contamination par les cendres issues de la combustion de charbon dans les centrales thermiques de production électrique.

Afin de pouvoir quantifier les différents facteurs influant sur la biogéochimie de ces éléments métalloïdes dans le milieu marin, il est nécessaire de pouvoir en mesurer les concentrations dans les différents compartiments géochimiques en interaction, notamment l'eau, les particules exogènes et endogènes, et les sédiments . Les particules exogènes concernent plutôt les apports en contaminants, alors que les particules endogènes, comme le phytoplancton relèvent plutôt de la transformation et de la spéciation des contaminants. Le compartiment sédimentaire est divisé en deux avec les eaux interstitielles qui sont "mobiles" (par la diffusion, la bioturbation, la compaction ou l'advection) et la phase solide qui l'est beaucoup moins (bioturbation seulement). Les relations géochimiques, à

savoir les flux entre ces compartiments dépendent des concentrations, mais aussi des formes (ou espèces redox) chimiques des éléments métalloïdes.

Pour décrire de tels systèmes naturels, les procédures expérimentales (plan d'échantillonnage, techniques de prélèvement et enfin méthodes de chimie analytique) utilisées doivent par conséquent permettre de quantifier ces éléments à leurs concentrations et spéciations naturelles. Le point commun entre les différentes méthodes analytiques utilisées est le cryopiégeage des espèces sélectivement volatilisées, leur séparation par CPG, suivi de leur détection par absorption atomique (Se), ou par photo-ionisation (As, Sb, S) ou photométrie de flamme (S).

La partie « chimie analytique » des études des métalloïdes et du soufre réduit a consisté à produire des méthodes performantes et sensibles, adaptées aux prélèvements conduits depuis le bord de navires océanographiques (contraintes liées au volume et au nombre d'échantillons, à leur conservation, etc...). Pour le soufre, un élément de la colonne VI du tableau périodique, une opportunité de d'appliquer les mêmes principes analytiques au milieu marin s'est concrétisée lorsqu'en 1988, il a été montré que le sulfure d'hydrogène (formule : H_2S) existait dissous dans les couches superficielles de l'océan à des teneurs de l'ordre de la nanomole par litre (nmol/L, Cutter et Oatts, 1987). C'est à ce point que mes propres travaux de recherche ont débuté. On verra dans les « Perspectives » de ce document que la CPG est redevenue l'outil me permettant de conduire les recherches actuelles, après un hiatus de plus de 10 ans.

Problématique du soufre réduit dans l'océan

Les implications de la découverte de sulfure dans la couche mélangée pour la compréhension du fonctionnement de l'océan sont de plusieurs ordres et ont servi de guide pour les orientations de ma thèse de Ph.D. Tout d'abord, quelle en est l'origine (comment produire ce composé réduit en milieu oxygéné ?), et comment y subsiste-t-il à ces teneurs (au potentiel redox et au pH de l'océan, H_2S est en déséquilibre thermodynamique prononcé par rapport aux ions sulfate), et quelle est sa contribution au bilan massique global du soufre océanique ? Ensuite, et par conséquent, quels sont les effets de la présence de sulfure sur la spéciation des métaux de transition dissous dans l'océan (est-ce que leur biogéochimie en est affectée) ? En effet, le sulfure est un ligand dont les constantes de complexation thermodynamique avec ces métaux sont très élevées, c'est à dire que la formation de complexes sulfurés est très favorable.

Afin de réaliser la partie de l'objectif expérimental décrit ici, j'ai élaboré une méthode d'analyse de deux gaz en trace, soufrés et non-permanents : le sulfure d'hydrogène et un de ses précurseurs, le sulfure de carbonyle (formule : OCS ou COS) dissous dans l'eau de mer, et ce à des teneurs inférieures à la nanomole par L (= <1 ppt)

Cette méthode est basée sur l'extraction dynamique des gaz dissous dans l'échantillon (après acidification) par bullage à l'hélium suivie du cryopiégeage dans une boucle d'échantillonnage plongée dans l'azote liquide. Une fois l'extraction complète (transfert quantitatif de l'analyte vers le piège cryogénique), le piège est ramené à température ambiante, volatilisant l'H₂S et COS qui sont alors balayés dans une colonne chromatographique par un flux de gaz vecteur. Les gaz soufrés sont séparés en quelques minutes et quantifiés par un détecteur à photométrie de flamme. Afin de réussir les analyses, il est essentiel d'utiliser du matériel inerte vis à vis des gaz présents en très petites quantités (<<1ng), très réactifs : propriétés acide-base, redox, et complexantes. Il est aussi impératif de conduire les analyses le plus rapidement possible après la collecte de l'échantillon (filtrat, total ou filtre), c'est à dire à bord des navires océanographiques. Ces différentes contraintes sont accommodées en passivant complètement les surfaces contactées par les gaz en les silanisant, en neutralisant les sites réactifs de la colonne chromatographique, et surtout en accroissant la sensibilité du détecteur d'un facteur 100 par rapport aux spécifications d'usine. A l'heure actuelle, il s'agit toujours d'une des 5 méthodes les plus sensibles de l'analyse de sulfure publiées dans le domaine des sciences de la Terre. La description complète de ces travaux se trouve dans la publication de Knoery et Cutter (1993). En complément, il a été nécessaire d'utiliser d'autres méthodes de caractérisation du soufre réduit adaptées à la nature de ses espèces rencontrées dans l'océan.

Ainsi, j'ai intégré une suite de procédures permettant de caractériser les espèces soufrées réduites dans des particules. Celles-ci sont basées sur la spéciation opérationnelle et séquentielle sous conditions contrôlées « sulfure volatilisable (en milieu acide), puis sulfures totaux (réductibles par l'action du chrome III en milieu acide), et enfin le soufre total (combustion). Au delà de l'utilisation successive de protocoles analytiques de spéciation, l'originalité de ces méthodes tient à leur couplage à la détection par photométrie de flamme et à la diminution d'un facteur 1000 à 100000 de la limite de détection. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans un ouvrage spécialisé dans

la caractérisation des particules marines (Cutter et Knøery, 1992). L'application de ces méthodes analytiques a permis de décrire le cycle biogéochimique de l'H₂S (Knøery et Cutter, 1994) et du COS (Cutter et Knøery, 1993, Cutter et al., 2004) dans l'océan ouvert.

L'application de ces méthodes analytiques particulièrement sensibles a permis de mettre en évidence le rôle de certaines espèces de phytoplancton sur la production d'H₂S (Walsh et al., 1994) et de COS ((Cutter et al., 2004))

Opérationnalisation de méthodes d'analyses d'éléments en traces dans le milieu marin (sulfure, Fe, Mn) par la méthode injection à flux continu – colorimétrie (FIA) ou turbidimétrie

Introduction

Dans le cadre de mes activités à Ifremer, Direction des Recherches Océaniques, Département de Géosciences Marines (DRO/GM), j'ai pu valoriser l'expérience sur la marinsation de techniques de chimie analytique acquise dans le cadre de ma thèse. Ceci s'est effectué selon trois étapes successives qui ont comme points communs la robustesse mécanique et "analytique", la rapidité, et enfin la qualité de la mesure (délectabilité, répétabilité). Ces étapes sont *i*) l'établissement de méthodes analytiques de paillasse et embarquables à bord de navire océanographiques), *ii*) leur adaptation à un analyseur automatique conçu sous ma direction pour fonctionner in situ, et *iii*) le développement d'un capteur utilisable par des non-chimistes pour obtenir des informations sensiblement équivalentes à celles obtenues par la chimie analytique sans en avoir les contraintes opérationnelles. En effet, ma mission était d'effectuer à bord de navires océanographiques des analyses chimiques de traceurs hydrothermaux afin d'en déceler les anomalies de concentration. Il s'agissait donc d'effectuer les prélèvements puis les analyses chimiques des traceurs de l'hydrothermalisme océanique et des suintements froids, et de les suivre au fur et à mesure de leur dilution (jusqu'à un million de fois) dans l'océan profond, ce qui constitue une performance de chimie analytique. Afin de replacer ces activités dans leur contexte, il est à présent nécessaire de présenter l'hydrothermalisme océanique, domaine des sciences de la Terre dans lequel ces recherches sur les traceurs chimiques ont été menées.

La recherche de sites hydrothermaux sous-marins

Une des principales difficultés dans l'étude de l'hydrothermalisme océanique est la découverte des sites eux-mêmes. Pour rechercher les sites d'étendue réduite (quelques centaines de m²) dans l'immensité de l'océan, on utilise les anomalies de distribution des traceurs hydrothermaux qui forment des « panaches de dilution » tels que ceux que l'on peut voir dans l'atmosphère aux sorties de cheminées industrielles. En termes chimiques, les anomalies caractérisant les panaches sont donc formées par la dilution, dans l'océan profond, de fluides hydrothermaux chargés en minéraux (>70g/L) et à très haute température (jusqu'à 426°C). Ces fluides, qui peuvent être très enrichis par rapport aux niveaux naturels de l'eau de mer, sont typiquement issus de 10-100 « cheminées » qui expulsent 100-10000 L/s de fluide en débit cumulé. Pour former leur panache, les fluides hydrothermaux, une fois injectés dans l'océan au niveau du plancher océanique s'élèvent dans la colonne d'eau tout en s'y diluant jusqu'à atteindre leur équilibre de flottabilité (typiquement à 50-200m du point d'injection), puis se dispersent à l'horizontale. Le panache ainsi formé peut avoir une centaine de m d'épaisseur dans le milieu environnant. C'est dans le panache "horizontal" que la dilution des fluides hydrothermaux passe typiquement d'un facteur 10000 à plus d'un million. On appelle « traceur hydrothermal » les composés très enrichis dans ces fluides qui jaillissent de la croûte océanique et qui sont aussi très appauvris dans l'océan. Ainsi, même extrêmement dilué, ils conservent une concentration mesurablement supérieure à celle qui serait observée dans l'eau de mer sans impact hydrothermal.

La détection des anomalies de concentration des traceurs hydrothermaux par analyses chimiques et l'observation d'un gradient entre les différents points de prélèvement occupés successivement par le navire océanographique permettent de remonter jusqu'au site hydrothermal à leur origine. Ces points de prélèvement, encore appelés stations, sont typiquement distants de 2-20km. A l'aide des traceurs hydrothermaux, on peut donc réduire la zone de recherche très étendue (en pratique de l'ordre de 100 x 20km) à une zone de quelques hectares, qui elle peut devenir la cible de plongées en engin submersible. Leur mobilité (<6km pour les engins habités) et la largeur du champ visuel (<20m, engin habité ou télé opéré) nécessitent un ciblage particulièrement serré des objectifs d'exploration).

Il apparaît donc que plus les analyses de traceurs sont rapides et performantes pour détecter anomalies et gradients de concentration, plus le nombre de stations et de prélèvements, et donc le temps nécessaires à la localisation précise du site est réduit. Vu les coûts des campagnes océanographiques et les délais usuels pour obtenir l'accès aux navires scientifiques (au mieux 2 ans entre la formulation de la demande et le début de la campagne), il est aisé de voir combien il devient critique d'optimiser l'utilisation du temps de campagne et donc de disposer, à bord du navire de l'information "est-ce qu'une anomalie de concentration due aux processus hydrothermaux est présente à cette station ou non?". La réponse à cette question permet de guider le navire dans sa recherche de site en excluant des zones sans anomalies. Aussi, plus la capacité à distinguer des petites déviations du "bruit de fond géochimique naturel" est grande, plus la dilution du panache hydrothermal qui peut être détecté est grande et ainsi rendant la recherche plus efficace.

En poussant la recherche de rapidité jusqu'à son terme, on peut souhaiter disposer d'un instrument ou d'un capteur pouvant donner en temps réel l'information chimique sur les anomalies de concentration, sans avoir à remonter d'échantillons des couches profondes de l'océan pour les traiter à bord: c'est l'analyse chimique in situ. Ceci permet de passer au crible les zones de recherche plus rapidement, et aussi de multiplier d'un facteur 1000 le rythme d'acquisition des données.

Après cette brève présentation sur les apports de la chimie analytique embarquée à l'exploration hydrothermale, je vais décrire les différentes méthodes d'analyses sur lesquelles j'ai travaillé.

Analyse d'H₂S dissous au niveau de la ppt

Afin d'étudier les processus du panache hydrothermal proximal (10m-5km du site), j'ai mis au point une nouvelle méthode d'analyse du sulfure d'hydrogène qui agit en tant que traceur de la dilution des fluides hydrothermaux. Celle-ci a non seulement permis de suivre la dispersion du panache proprement dit (Knøery et al., 2001), mais aussi de mettre en évidence le rôle des zones de diffusion des fluides dans les environnements immédiats des bouches et de contribuer à leur caractérisation (Knøery et al., 1998). Cette méthode analytique est basée sur la suppression de la fluorescence de l'acétate de fluorescéine mercurique spécifiquement en présence de sulfure d'hydrogène. Elle a été développée et initialement utilisée pour les études de la distribution atmosphérique du sulfure

d'hydrogène (ex. Natusch et al., 1972). En effet, elle a été utilisée pour déterminer les concentrations en H₂S sur l'océan et dans les zones désertiques où les teneurs sont faibles. Sur les bases très favorables de sa sélectivité et de sa sensibilité, je l'ai modifiée pour l'appliquer à l'analyse H₂S dissous dans l'eau de mer en couplant la réaction de quenching à la technique d'injection de l'échantillon dans un flux continu (Flow Injection Analysis, FIA) de réactif. Cette méthode originale est présentée dans le paragraphe suivant.

La technique FIA est une évolution des méthodes d'analyse chimie humide de type « flux segmenté » (ex. : AutoAnalyzer de Technicon). Dans cette dernière, chaque échantillon pompé dans des tubes de diamètre de l'ordre du millimètre est séparé du précédent par une bulle d'air et où la réaction doit être complète avant de passer devant le détecteur, d'habitude un colorimètre. Les différences principales entre la FIA et le « flux segmenté » reposent dans l'absence de bulles, permettant des tubes plus étroits (0,1 - 0,5mm typiquement). De plus, l'ensemble de la procédure analytique étant automatisée (pompe péristaltique et vannes 6voies/2positions automatiques), ce qui permet de contrôler et stabiliser très exactement le temps de réaction. Ainsi, il n'est pas nécessaire d'attendre la complétion de la réaction pour avoir une excellente précision analytique, car pour un jeu de conditions expérimentales données, l'avancement de la réaction au moment de la détection est très précisément maintenu à l'identique. Cette souplesse dans le temps de réaction utilisé permet d'ajuster les conditions expérimentales très largement pour optimiser un ou plusieurs des paramètres suivants, en fonction du résultat escompté : fréquence d'analyse, précision, sensibilité, linéarité.

La méthode d'analyse du sulfure que j'ai développé permet de détecter dans l'eau des concentrations en sulfure de 1 nmol/L avec 250µL d'échantillon. La répétabilité est de 5% et la fréquence d'analyse est de 2/minute. L'application de cette méthode d'analyse est décrite dans deux publications sur des échantillons de panache hydrothermal acquis au cours de plongées du submersible Nautilie, et par prélèvements obtenus depuis la surface (Knoery et al., 1998, Knoery et al, 2001). Elle a fait l'objet de plusieurs présentations en colloques internationaux en 1994-1996. Un des résultats majeurs obtenus avec cette méthode d'analyse est l'indication de l'étendue relativement réduite du panache de sulfure d'hydrogène (quelques centaines d'hectares), confirmant ainsi le rôle du sulfure comme excellent indicateur chimique de la proximité immédiate du site. Cette indication est particulièrement précieuse pour certaines espèces animales endémiques des sites

hydrothermaux qui doivent les localiser pour les coloniser dans le cours de leur cycle de vie. C'est par exemple le cas des crevettes *R. exoculata* qui sont capables de détecter le sulfure. Comme ce composé n'est présent qu'à quelques centaines de mètres autour des sites hydrothermaux, la détection de sulfure pourrait déclencher le signal de sédimentation des larves présentes dans la colonne d'eau. Ce signal leur permettrait d'atteindre le plancher océanique avec une probabilité élevée d'être dans un environnement de favorable. Nous avons donc formulé l'hypothèse que la simple détection de sulfure (présence/absence) par ces organismes pouvait leur donner le signal approprié de sédimentation et une chance significative pouvoir poursuivre le cycle biologique. En termes de chimie analytique et devant le succès de cette mise au point, j'ai entrepris de mariner et/ou adapter d'autres méthodes d'analyse de traceurs hydrothermaux à aux procédures FIA.

Deux autres méthodes d'analyse de métaux à des teneurs d'ultra-traces

Devant la puissance de la FIA comme moyen analytique rapide, sensible et précis pour conduire des études géochimiques du panache hydrothermal, j'ai ensuite conduit la mise en œuvre deux autres méthodes d'analyse de traceurs hydrothermaux : le manganèse et le fer dissous. Pour le manganèse, ces travaux ont été conduits dans le cadre d'une thèse que j'ai encadrée (Aballéa 1997) et d'autres travaux également publiés (Aballéa et al., 1998, German et al., 1998). La mise au point de la méthode pour les analyses de fer dissous a été conduite avec l'aide ponctuelle d'un stagiaire de DEA (JB Bodenes) et les résultats obtenus avec l'implémentation de cette méthode publiés (Knøery, 2001a-c, Jean-Baptiste et al., 2004). La mise en œuvre de ces deux méthodes reprend, simplifie et optimise les performances de méthodes déjà décrites, et ce pour mieux se conformer aux critères spécifiques de l'étude des panaches hydrothermaux. En particulier, on a travaillé pour améliorer la fiabilité, sensibilité, rapidité, possibilité de fonctionner en environnement laboratoire « dégradé » (navire océanographique avec ses contraintes de tenue aux vibrations, et de mauvaise qualité d'alimentation électrique notamment) et miniaturisation et légèreté dans le but de pouvoir expédier le matériel à moindre frais. L'utilisation de ces méthodes analytiques a permis de contribuer à la définition des contours et de la dynamique de panaches hydrothermaux dans la vallée de la dorsale médio-Atlantique.

En termes chimiques, ces deux méthodes reposent sur la catalyse par l'ion métallique analysé (Mn(II) ou Fe(II)) de la réaction d'oxydation formant des produits colorés métastables à partir de réactants incolores. Ce sont des méthodes catalytiques cinétiques, ce qui implique que la détection du signal s'effectue sur un signal transitoire (la concentration en produits colorés instables) qui est lui même fonction de l'activité du catalyseur. La maîtrise et le maintien des conditions de réaction (pH, température et surtout de temps de réaction) est apportée par l'utilisation de la FIA. La modulation de certaines conditions comme le temps de réaction permet en particulier de moduler la sensibilité de l'analyse en fonction de la concentration en Mn^{2+} ou Fe^{2+} dissous. En effet, pour augmenter la sensibilité (en cas de teneurs métalliques, et donc de catalyseur, plus faibles) il suffit d'augmenter le temps de réaction (= temps de passage dans les tubes) en diminuant la vitesse de pompage.

Les caractéristiques principales des méthodes analytiques sur lesquelles j'ai travaillé et encadré les stages de nombreux étudiants sont donc de trois ordres : *i*) la simplicité de l'appareillage (pompe péristaltique, tubulures de réaction (2bar max.) connectés en réseau, enceinte chauffée (éventuellement), détecteur (fluorimétrique et spectrophotométrique), et acquisition de donnée adaptée), *ii*) la robustesse, et pour ce qui nous concerne maintenant, *iii*) un système complètement fermé (sans bulles d'air ni contact avec l'atmosphère). Ces caractéristiques permettent en théorie de faire fonctionner un tel système *in situ*, c'est à dire submergé dans l'océan à n'importe quelle profondeur. C'est précisément une partie du travail effectué et dont le résultat est présenté dans un rapport (Knoery, 2002). Bien que ce rapport-ci décrive complètement la conception et la constitution d'un tel analyseur chimique *in situ*, je présente dans la section ci-après les points les plus pertinents pour le présent document.

North/south distribution of total dissolvable manganese

*Hydrothermal plume followed along 70km

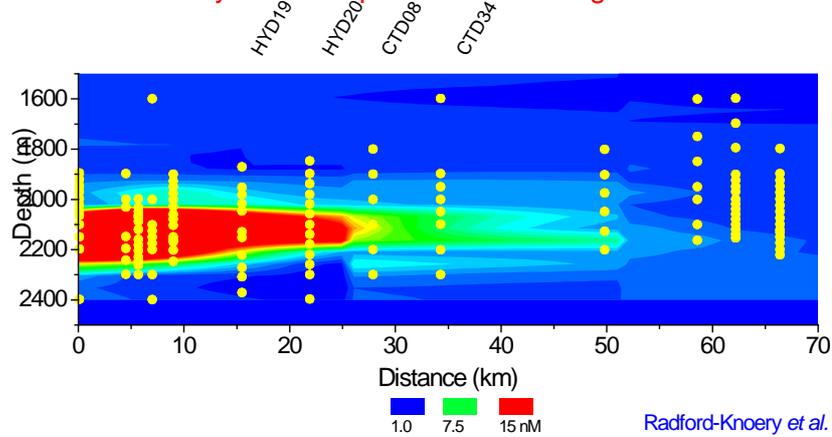


Fig. 2 : représentation d'un panache hydrothermal situé dans le segment « Rainbow » de la vallée axiale de la dorsale médio-atlantique, tel que révélé par la distribution du manganèse dissolvable total. Le site hydrothermal « Rainbow » se trouve au km 2 sur l'échelle des distances, et le courant porte au nord. Les réactions d'oxydation du manganèse, les dispersions verticale et latérale diminuent les teneurs du centre du panache pendant les 3-5 semaines nécessaires au transit du panache dans la vallée axiale. Les analyses nécessaires à l'établissement de cette carte ont été effectuées en temps réel à bord des navires océanographiques utilisés.

Adaptation des 3 méthodes à l'analyse *in situ*

L'analyseur chimique en continu *in situ* (ACCIS) est une version marine des instruments de paillasse utilisés pour l'analyse de fer, de manganèse et d'H₂S dissous. Celle-ci reprend exactement les fonctions des différents composants, mais en adapte la nature aux conditions très particulières d'utilisation avec en particulier l'immersion complète de l'instrument dans l'eau salée, à température de 3-6°C et sous pression hydrostatique entre 200 et 725bars. Je vais décrire brièvement les différents composants de l'ACCIS conçus en fonction des résultats des recherches en chimie (optimisation des différents paramètres de réaction) et en ingénierie mécanique et électronique conduites dans mon laboratoire

Schématiquement, l'ACCIS comprend une pompe péristaltique pour propulser l'échantillon et les réactifs dans le réseau de tubes jusqu'au détecteur, ii) des vannes de sélection pour choisir d'y introduire de l'échantillon ou des solutions étalon, iii) une enceinte thermostattée permettant aux réactions chimiques de se dérouler à 25° alors que

la température ambiante est de l'ordre de 3 à 6°C, iii) un détecteur photométrique, et iv) un système d'acquisition et de traitement du signal. Il est important de garder à l'esprit que l'échantillon reste à pression ambiante ; par conséquent, les réactifs et les parties « actives » de la pompe, des vannes et des détecteurs le restent aussi, ce qui détermine leur caractéristiques "mécaniques".

La pompe péristaltique est mue par un moteur électrique immergé dans un bain d'huile diélectrique; il est ainsi possible de le maintenir en équipression avec l'eau de mer, et de le faire fonctionner normalement. Le bain d'huile permet de s'affranchir d'un joint tournant et devant résister à la pression qui devrait séparer une cavité à pression atmosphérique (1 bar) du milieu sous pression hydrostatique (100-600bars). Pour des raisons de simplicité et d'économie de conception, la tête de pompe péristaltique est simplement copiée de la pompe utilisée sur paillasse.

Les différentes vannes du système permettent de choisir d'analyser l'échantillon (en continu) ou différentes solutions étalon (lors de calibrations *in situ*). Choisies en matériaux polymère et acier inoxydable, elles sont identiques à celles utilisées pour les appareils de paillasse. Par contre, leur motorisation et le système de commande sont spécifiques et dans un caisson résistant à la pression. Les mouvements des rotors de vanne étant plus limités que ceux d'une pompe, le joint tournant est une solution qui a été retenue. Ceci a permis d'abriter dans le même caisson un bloc d'alimentation/régulation de température. Ce module assure la régulation thermique de l'enceinte et il a également obtenu dans le commerce.

Le système de détection est construit autour de cuves à circulation de 4cm de trajet optique (Hellma). Le faisceau incident est issu d'une diode électroluminescente (DEL) de la longueur d'onde appropriée (bande passante environ 5nm), et la lumière transmise à travers la solution plus ou moins colorée par la présence d'analyte est captée de l'autre côté de la cuve par un phototransistor (PT). Ces deux types de composants électroniques étant dépourvus de cavités, ils fonctionnent bien sous pression hydrostatique. Ils sont reliés par électriquement à une carte électronique abritée dans un second caisson résistant à la pression gérant l'alimentation électrique des DEL et les signaux du PT.

L'ensemble des communications (ordres de commutation des vannes, de démarrage de la pompe et du chauffage) entre l'ACCIS et le micro-ordinateur de contrôle et d'archivage des données, en surface transitent par une bathysonde océanographique (SeaBird 9/11+). En plus de mesurer à 24 Hz la température, la pression et la conductivité ambiante, cette

sonde peut acquérir jusqu'à 8 signaux analogiques dont 4 sont pris par les détecteur de l'ACCIS, et peut aussi faire transiter des signaux RS-232. Ainsi, tous les signaux de l'ensemble bathysonde + ACCIS (temps écoulé, température, conductivité, pression, voltage des détecteurs de l'ACCIS) sont enregistrés dans un seul fichier de données. Cette configuration permet de rejouer l'ensemble du jeu de données et de les géoréférencer car les positions géographique de la bathysonde sont aussi enregistrés en fonction du temps pour le Nautille et pour Victor.

La construction de l'ACCIS a permis au département Géosciences Marines de l'Ifremer de rejoindre le petit club (4 à 6 instruments de la communauté scientifique internationale) d'analyse chimique *in situ*, ce qui est une des indications des performances scientifique et technique de l'entreprise que j'ai menée à bien avec un électronicien et un mécanicien et l'aide d'étudiants accueillis durant leurs stages (cf. stages DEA de M. Laur, 1994, JB Bodenes, 1999, et de Maîtrise de A. Pierres, 1999).

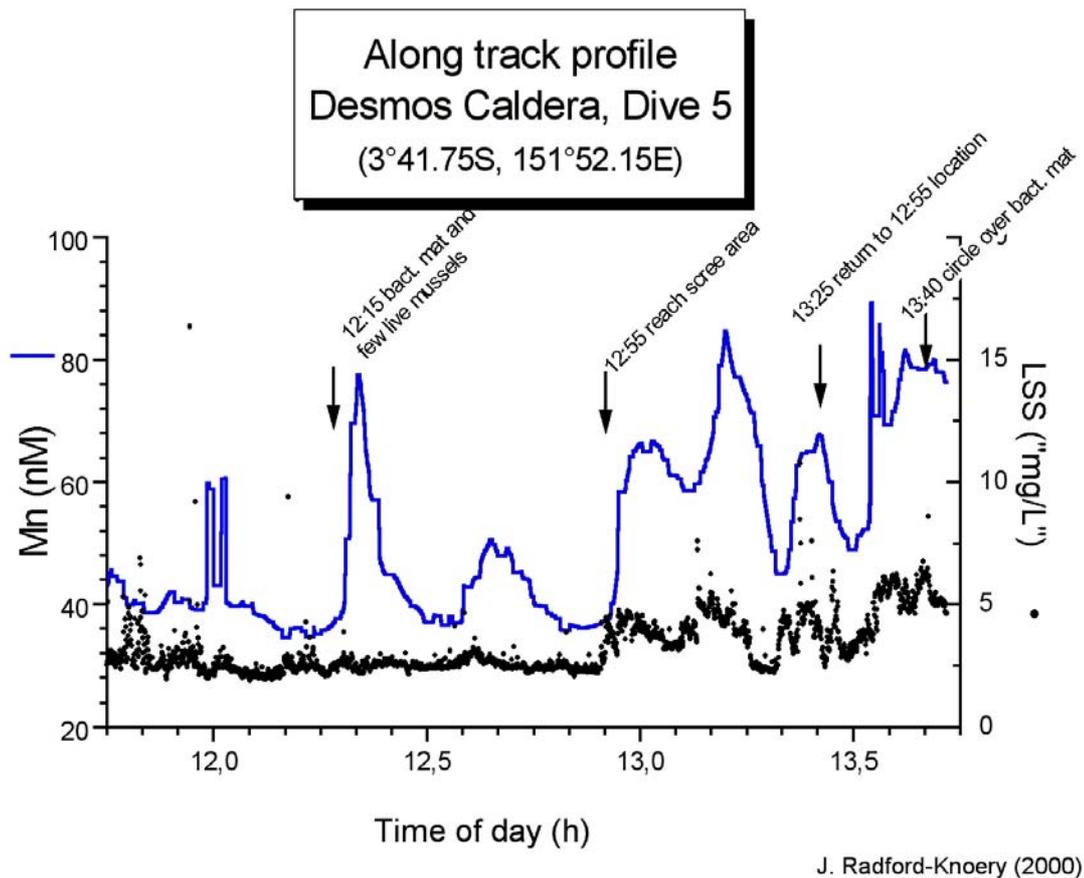


Fig. 3 : Exemple de résultats obtenu avec l'analyseur *in situ* (ligne en bleu) corrélé avec un turbidimètre autonome (points noirs, voir sa description ci-après). La variabilité naturelle en Mn, traceur d'émissions hydrothermales, est grande au voisinage d'un site hydrothermal et reflète l'hétérogénéité de la perméabilité du substratum : les teneurs augmentent significativement en présence de failles et de d'éboulis.

Développement d'un turbidimètre autonome

Il est aisé de comprendre que si l'analyse chimique *in situ* est d'un apport essentiel pour la détection des sites hydrothermaux et la description de leurs émanations de fluides, cela reste une activité fort complexe et donc onéreuse en temps de préparation et en ressources financières. C'est pour cela que je me suis associé à une chercheuse et un ingénieur pour faire construire une centrale d'acquisition de données couplée à un capteur turbidimétrique et un capteur de pression. Nous en avons particulièrement étudié la miniaturisation, la facilité d'utilisation, la robustesse et le coût d'utilisation. La raison derrière l'utilisation d'un tel capteur est que le rapport signal hydrothermal/bruit de fond de l'eau de mer pour les particules est sensiblement le même que pour les traceurs chimiques. De plus, les progrès de l'électronique ont permis de diminuer le coût et la taille d'un facteur 20 et d'améliorer les performances d'autres détecteurs utilisés jusqu'alors, ce qui permet d'utiliser favorablement ce type d'instrument.

Bien que produisant seulement des données de turbidité de l'eau de mer, cet instrument est utile aux recherches de panaches hydrothermaux. En effet, les fluides hydrothermaux éjectés des bouches des fumeurs précipitent en quelques minutes et produisent des fines particules d'oxydes de fer (principalement) et de manganèse. Ces particules sont très fines (quelques microns) et proviennent de l'oxydation en Fe^{2+} et Mn^{2+} issu des systèmes hydrothermaux, et ce de manière quantitative, même si les cinétiques de réaction sont très différentes. En effet, l'oxydation de fer II est très rapide (minutes), alors que celle du manganèse II est beaucoup plus lente (plusieurs semaines). Dans les environnements qui nous intéressent, il existe une correspondance entre les concentrations en fer total (dissous et particulaire) et la turbidité de l'eau (Knoery, 2001b).

Le TBD (TurBidiTé) est un tel instrument que nous avons décrit dans un rapport (Knoery, 2002) et une communication dans un colloque international (VanGriesheim et al, 2001). Il a comme particularité d'être déployable par du personnel non spécialiste (2 heures de formation seulement sont nécessaires). De plus, il est de petite taille (40cm x 4cm diamètre) et autonome, ce qui lui offre une très grande souplesse d'utilisation car il peut être fixé sur tout « vecteur » submersible : sous-marin, robot télé opéré, carottier, drague à roche, engin (ex. magnétomètre) remorqué, etc..... Cette versatilité et facilité d'utilisation permet de collecter des données d'opportunité (et donc « gratuites »). Par conséquent, il n'est plus absolument indispensable pour la campagne océanographique d'avoir à son bord un chimiste analyticien et les équipements spécialisés (chaînes d'analyse) pour recueillir des données à caractère hydrothermal en temps réel.



Fig. 4 : Le capteur autonome tel qu'utilisé est placé dans un tube soudé sur le lest d'un carottier « Kullenberg » à bord de l'Atalante. Son encombrement et mode de fonctionnement (rétrodiffusion) permettent de l'installer sur de nombreux types de vecteurs océanographiques (Carottier, piège à particule, engin tracté, robot télé opéré, submersible)

Conclusions

L'évolution de mon activité au cours des 10 ans passé à DRO/GM peut être replacée dans la perspective suivante. Au début des années 1990 et avec les méthodes disponibles alors, il fallait à un chimiste expérimenté un mois de préparation avant de participer à une campagne océanographique d'une durée typique de 30 à 40 jours, pendant laquelle moins de 30 échantillons (2 stations) pouvaient être analysés quotidiennement pour leur teneur en manganèse dissous. Après que les méthodes d'analyse de fer et de manganèse par FIA aient été rodées, la même durée de préparation matériel me permettait de conduire seul et quotidiennement les analyses pour les deux métaux dans environ 60 échantillons. Bien que la comparaison soit difficile avec des données obtenues en continu, une plongée de 6h du Nautilé équipé de l'ACCIS permet d'acquérir des données équivalentes à plus de 2000 échantillons discrets. Les processus géologiques révélés par l'accroissement de la capacité analytique montrent une correspondance particulièrement étroite entre les diffusions de fluides hydrothermaux et la distribution de la micro faune à la base des écosystèmes hydrothermaux (Knøery et al., 2001). Un dernier saut quantitatif important est celui d'avoir contribué au développement d'un instrument permettant de pouvoir confier à d'autres scientifiques le soin de collecter les données nécessaires à l'étude des systèmes hydrothermaux. Ainsi, de nombreuses données qui n'auraient jamais pu être acquises (absence de suffisamment de places à bord du navire pour un chimiste) pourront être

obtenues avec des déploiements de TBD dits « déploiements d'opportunité ». Cela a déjà été le cas sur une campagne Nautile dévolue au magnétisme des centres d'accrétion dans l'océan Indien, mais aussi sur des suintements froids lors d'une campagne d'exploration sismique. Ainsi et pour conclure, la couverture des phénomènes biogéochimiques et la cartographie des panaches hydrothermaux a considérablement été améliorée, tant en qualité qu'en quantité au cours de mon activité à l'Ifremer, Direction des recherches océaniques, Département géosciences marines.

Références citées dans l'exposé analytique de ce mémoire, et absentes de la liste de mes publications:

Natusch D.F.S., Klonis H.B., Axelrod H.D., Teck R.J., Lodge Jr., J.P., 1972. Sensitive method for measurement of atmospheric hydrogen sulfide. *Analytical Chemistry*, (44), 2067-2070

Cutter G.A., Cutter L.S., and Filippino K.C. 2004 Sources and cycling of carbonyl sulfide in the Sargasso Sea. *Limnol. Oceanogr.*, 49(2), 555–565

Cutter G.A. and Oatts T.J. 1987. The determination of reduced sulfur minerals in sediments. *Analytical Chemistry*, (59), 717-721

Recherche actuelle et perspectives

Contexte

Ce sont les perspectives ouvertes à mon poste actuel de chercheur à Ifremer/Nantes qui m'ont convaincu de rejoindre le laboratoire de biogéochimie des contaminants métalliques (LBCM), lui-même une unité du département Biogéochimie et Ecotoxicologie (BE) en février 2002.

Au sein du Département Biogéochimie et Ecotoxicologie, j'ai l'opportunité de continuer sur le sujet rôle du soufre réduit (S(-II) à S(VI)) et de ses interactions avec son environnement chimique et biologique dans le milieu marin. Mes recherches centrées sur ce sujet s'insèrent dans une problématique scientifique très étendue pour laquelle il est indispensable de rechercher appuis, synergies et collaborations avec d'autres chercheurs et équipes qui travaillent sur différentes facettes de cette question. Dans cette perspective, la collaboration avec des chercheurs de l'UPRES 2663 (Ecophysiologie Marine Intégrée) de l'Université de Nantes est développée depuis 2004. En effet, nos objectifs scientifiques se rejoignent sur la détermination des influences mutuelles entre espèces de phytoplancton et les stress liés aux concentrations de métaux dans leur milieu.

Au sein de l'Ifremer, cette thématique bénéficie du soutien logistique, technique et scientifique de mon laboratoire d'origine (LBCM), mais aussi du laboratoire PBA qui est lui spécialisé dans l'étude et le suivi de physiologie des microalgues.

Cette collaboration a permis de déboucher sur une participation en commun (LBCM et PBA d'Ifremer et EMI de l'Université de Nantes) à l'un des 3 axes de GERRICO, projet scientifique financé par la Région Pays de la Loire. Le volet dans lequel nous travaillons ensemble traite de l'environnement chimique et la physiologie des microalgues en général, et pour notre partie, des interactions entre plancton et métaux trace dissous. Celles-ci sont examinées par l'intermédiaire de la dynamique des ligands qui les complexent chimiquement et qui sont produits par le plancton. Afin de restreindre l'étendue des investigations, nous avons choisi de nous focaliser sur une classe de ligands caractérisables et identifiables chimiquement, les Ligands Soufrés Réduits Volatils (LSRV). Ceux-ci sont définis par leur composition chimique qui comporte un atome de soufre et par leur volatilité à température ambiante. De plus, la valence du soufre est

inférieure à celle du sulfate, l'ion soufré le plus abondant dans l'océan (SO_4^{2-} où S est de valence +6 et de concentration 28mM).

Les paragraphes suivants présentent successivement l'intérêt d'une telle étude, puis les caractéristiques générales de ces ligands en termes de chimie analytique, puis leur relation avec le milieu et le biote. Enfin, je replace les LSRV dans le contexte plus large des interactions biogéochimiques entre LSRV, trois métaux modèles et le biote, avec l'éclairage particulier et nouveau du rôle des métaux trace comme micronutriments du phytoplancton.

Interactions soufre réduit-métaux-biote

Afin de comprendre les comportements biogéochimiques des métaux et du soufre réduit, il est essentiel de connaître leurs interactions. Or, parmi les ligands interagissant avec les métaux de transition et particulièrement ceux du groupe « B » (Stumm and Morgan, 1981) on trouve les composés soufrés réduits comme les thiols (R-SH). Les interactions des métaux avec les thiols dans le milieu marin sont mal caractérisées, d'une part parce que la nature et concentration de ces derniers sont encore mal connues (Tang et al., 2001), et d'autre part car les données thermodynamiques et cinétiques sont parcellaires ou peu fiables pour leur utilisation dans le milieu marin. Cependant, une classe des ligands soufrés réduits totaux (LSRT), les ligands soufrés réduits volatils (LSRV), peut être caractérisés de manière spécifique (ligands libres ou complexés) grâce à leur passage en phase gazeuse qui ne peut se faire que pour les espèces non-complexées.

Dans un premier temps, une méthode d'analyse des LSRV basée sur une leur extraction par la méthode d'espace de tête dynamique et détection après chromatographie capillaire en phase gazeuse a été développée (Desruelles, 2004) puis perfectionnée au cours de nombreuses utilisations sur le terrain (Cozic and Radford-Knoery, in prep 2006). Une caractéristique essentielle de cette méthode est qu'elle est suffisamment compacte et robuste pour une utilisation sur le terrain ; en effet, il est difficile de conserver l'intégrité des échantillons au-delà de quelques heures. Dans un second temps, une méthode d'analyse des LSRT par chromatographie liquide hautes performances (HPLC/fluorescence) sera ensuite mise en œuvre. Elle permettra de confirmer la part importante des ligands volatils dans le pool des ligands soufrés totaux. Avec la première

méthode d'analyse, la distribution de ces composés dans la baie de Quiberon a déjà été décrite sur trois années successives.

Le second volet du travail consiste à déterminer les caractéristiques de la complexation de ces composés soufrés avec deux métaux dissous (Ag, Cd). Ils appartiennent au groupe « B » des éléments de transition qui est caractérisé par une faible électronégativité et des sphères orbitales molles (Stumm and Morgan, 1981). Ils sont aussi choisis pour ses fortes interactions avec les ligands soufrés et pour la perturbation de leur cycles biogéochimiques en milieu côtier par les activités anthropiques. Ultérieurement, ces expérimentations seront reconduites pour certains autres éléments du groupe « B ». Le choix s'est porté sur Hg, Cu et Zn qui sont des micronutriments pour la production primaire phytoplanctonique, en plus d'avoir des interactions fortes avec le soufre réduit et une perturbation anthropique forte dans le milieu marin côtier. Finalement, les résultats obtenus seront synthétisés en les intégrant dans les modèles chimiques thermodynamique et cinétique. Ceci permettra d'appliquer leur pouvoir prédictif sur la spéciation des ligands soufrés réduits, en comparant aux résultats expérimentalement déterminés..

Par ailleurs, ce projet vise aussi à caractériser la distribution et la dynamique des ligands soufrés réduits totaux et volatils. Une grande partie de ce travail fait partie de la thèse réalisée par A. Cozic dans mon laboratoire en co-direction avec G. Sarazin (U. Paris 7 et IPGP). Dans le cadre de ses activités de recherche, A. Cozic décrit i) la variabilité inter-annuelle des LSRV en baie de Quiberon, un écosystème côtier tempéré, ii) les interactions entre les LSRV et l'argent qui un métal caractéristique de la contamination anthropique et iii) les effets de ce métal sur la production de LSRV en culture axénique par *Thalassosira isochochrysis galbana affinis Tahiti*, une Prymnésiophyte chrysophycée.

Comme évoqué ci-dessus, de nombreux aspects de ce large projet sur les ligands soufrés, le biote et les métaux sont explorés dans le cadre de la thèse d'Amandine Cozic que je co-encadre et qui se termine en mars 2007. Ce projet, que je pilote, est aussi une partie intégrante du projet « biodisponibilité et spéciation » qui s'inscrit dans le programme « dynamique des écosystèmes côtiers » lancé en 2004 à Ifremer. Il repose sur les deux postulats connexes: i) le phytoplancton, base des écosystèmes marins et point d'entrée de la chaîne trophique, n'absorbe et ne bioaccumule que les métaux qui lui sont biodisponibles, et donc ii) le biote a une influence déterminante sur les processus

biogéochimiques des métaux bioactifs (Morel and Hering, 1993). Ces postulats ont deux corollaires principaux.

- les interactions entre métaux et phytoplancton sont partie intégrante du fonctionnement des écosystèmes côtiers. En effet, les micronutriments comme certains métaux ont un rôle essentiel dans la croissance du phytoplancton car ils peuvent le carencer (cas du fer dissous en environnement pélagique et parfois côtier). De plus, concentration et spéciation du Zn, Mn, Cd, et de Co influencent la composition floristique (Sunda, 1994). Cet impact des métaux sur le biote serait sensible dans l'environnement côtier, zone qui soutient ~20% de la production primaire océanique, d'où l'importance pour le fonctionnement de l'écosystème global.
- les liens entre plancton et changement global du système Terre dépassent du rôle de la pompe à carbone biologique. En effet, certaines espèces planctoniques produisent des composés volatils avec divers effets sur le changement global, *via* l'émission de noyaux de condensation favorisant la formation de nuages (ex. : le diméthylsulfure qui est le LSRV le plus abondant; (Charlson et al., 1987)) ou d'organohalogénés délétères pour la couche d'ozone stratosphérique (Anbar et al., 1996). La spéciation des métaux est donc pierre angulaire de la compréhension de la biogéochimie des LSRV et par conséquent de leurs interactions avec le vivant.

Ainsi je coordonne les efforts de mes collaborateurs à Ifremer (notamment B. Boutier, JF Chiffolleau et D. Cossa) sur la compréhension des interactions entre le plancton et la spéciation des métaux dans le milieu marin côtier. En effet, ceux-ci sont des spécialistes reconnus de la biogéochimie du cadmium, de l'argent et du mercure qui sont les éléments sur lesquels nous focalisons notre attention.

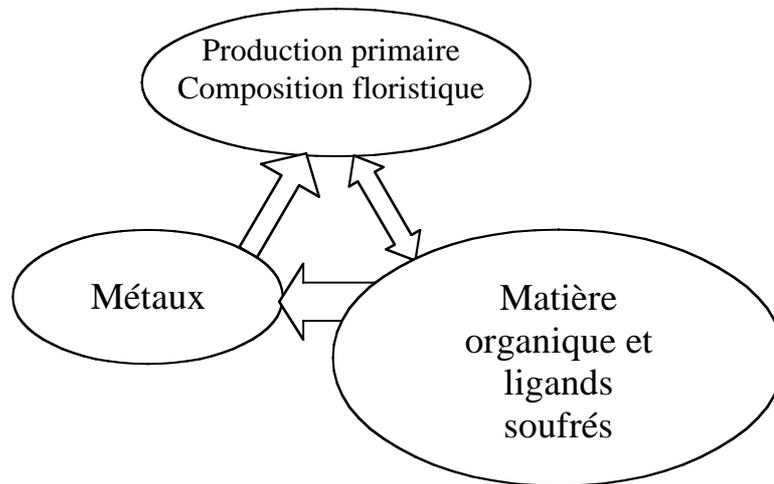
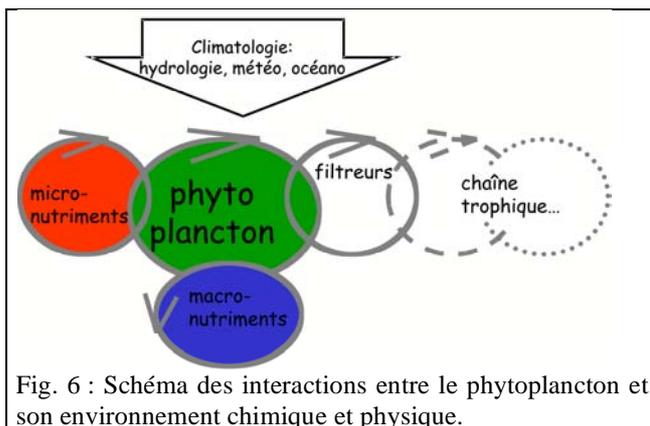


Fig. 5: Schéma des relations entre le fonctionnement de l'écosystème marin et les composés métalliques biodisponibles illustrant l'influence mutuelle de la matière organique naturelle et du phytoplancton sur la spéciation des métaux.

Dans la mesure où certains des composés en trace bioactifs peuvent être considérés comme des « micronutriments », ils peuvent avoir un rôle sur la structuration de la communauté planctonique. Ces interactions, allant du carencement jusqu'à la toxicité, induisent des réactions physiologiques qui sont un des sujets de la chimie marine bioinorganique. Se reposant sur ce concept de micronutriment ayant un rôle sur la flore marine, on peut schématiser (Fig. 6) les influences mutuelles entre le plancton et son environnement chimique, puis les répercussions sur le reste de la chaîne trophique.



Le plancton est la base de l'écosystème marin et il croît en fonction des nutriments (macro et micro), et de son environnement physique (hydrologie, ...). De plus, il existe une boucle de rétroaction l'associant à ses nutriments. Si ces observations sont anciennes, il est

relativement nouveau d'inclure les micronutriments dans les facteurs d'influence de la dynamique du plancton. Ce nouveau paradigme est apparu d'abord pour le fer en milieu pélagique, et s'impose maintenant pour les métaux en milieu côtier.

Dans ce contexte, j'étudie de manière expérimentale les interactions mutuelles entre une classe de ligands soufrés, deux métaux sensible pour l'environnement (Ag et Cd), et du phytoplancton (cf. infra). Cette expérimentation se fait en liaison très étroite avec le Laboratoire Ifremer CB/BM/PBA qui apporte tout le soutien technologique nécessaire (photobioréacteurs), et aussi avec le Laboratoire Université de Nantes/EMI pour des aspects spéciation métallique. (projet GERRICO conjoint Ifremer/Université de Nantes). Ultérieurement, les choix techniques permettront d'élargir le champ d'expérimentation au-delà des métaux pour étudier certains xénobiotiques (partenariat entre le Laboratoire Ecotoxicologie du département BE et le PAO de Brest matérialisé par la réponse à l'AO « Pesticides » du Medd de juin 2006).

En effet, je souhaite explorer systématiquement la relation entre distribution du métal, sa spéciation, et sa biodisponibilité pour le plancton. Cette étape se conduit nécessairement en photobioréacteur, pour stabiliser la physiologie des microalgues liée aux conditions macrotrophiques (manipulation des milieux nutritifs) qu'aux apports en micronutriments (métaux traces et leurs espèces chimiques) que je propose d'explorer. Pour pouvoir prédire et expliquer les liens entre métal total dans l'eau de mer et transferts effectifs vers le plancton, la modélisation de la dynamique du phytoplancton et la connaissance des macronutriments est nécessaire, et les collaborations avec d'autres laboratoires de l'Ifremer et l'Université de Nantes/EMI seront recherchées.

Références citées dans « recherche actuelle et perspectives »

- Anbar, A.D., Yung, Y.L. and Chavez, F.P., 1996. Methyl bromide: Ocean sources, ocean sinks, and climate sensitivity. *Global Biogeochemical Cycles*, 10: 175-190.
- Charlson, R.J., Lovelock, J.E., Andreae, M.O. and Warren, S.G., 1987. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature*, 326: 655-661.
- Cozic, A. and Radford-Knoery, J., in prep 2006. Volatile reduced sulfur compound analysis by purge and cryogenic trapping / gas chromatographic separation in natural waters.
- Cutter, G.A., Cutter, L.S. and Filippino, K.C., 2004. Sources and cycling of carbonyl sulfide in the Sargasso Sea. *Limnology and Oceanography*, 49(2): 555-565.
- Desruelles, N., 2004. Mise en œuvre d'une méthode d'analyse des ligands soufrés dans l'eau de mer, Ifremer/ Nantes / Dépt BE, Nantes.

- Morel, F.M.M. and Hering, J.G., 1993. Principles and applications of aquatic chemistry. John Wiley and sons, New York, 588 pp.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1981. Aquatic Chemistry. Wiley-Interscience, New York, 780 pp.
- Sunda, W., 1994. Trace metal/phytoplankton interactions in the sea. In: J. Bidoglio and W. Stumm (Editors), Chemistry of aquatic ecosystems : local and global perspectives. Kluwer Academic, Dorecht, pp. 213-247.
- Tang, D., Warnken, K.W. and Santschi, P.H., 2001. Organic complexation of copper in surface waters of Galveston Bay. *Limnol. Oceanography*, 46(2): 321-330.
- Walsh, R.S., Cutter, G.A., Dunstan, W.M., Radford-Knoery, J. and Elder, J.T., 1994. The biogeochemistry of hydrogen sulfide: phytoplankton production in the surface ocean. *Limnol. Oceanogr.*, 39: 941-948.

Résumé du cursus professionnel

Joël Knœry (43 ans)

Département Polluants Chimiques

Ifremer, BP 21105, 44311 Nantes Cedex

Tél. : 02 40 37 43 11, fax : 02 40 37 47 50, courriel : knoery@ifremer.fr

Expérience professionnelle

Activité de recherche

1992-2002 : Cadre de recherche Ifremer au sein du département Géosciences Marines de la Direction des recherches océaniques à Plouzané (29)

2002-présent : Cadre de recherche au sein du département Biogéochimie et Ecotoxicologie du centre Ifremer à Nantes.

responsable du projet Biodisponibilité et Spéciation des Métaux,
adjoint au directeur du département

Activité d'expertise

Lecteur auprès de 5 revues scientifiques de chimie marine et d'océanographie,

Suivi de l'organisation de la surveillance du milieu marin (CSTS)

Activité de transfert de connaissances

Co-direction de **2 thèses**, encadrement de **6 DEA**, **8 étudiants de second cycle ou ingénieurs**

Publications parues et communications

Publications dans revues internationales	Publications dans ouvrage	Communications	Publication dans revues nationales	Rapports
21	1	57	1	5

Coordination de projets de recherche

<u>6^e PCRDT</u> : responsable Ifremer pour projet « Thresholds »	<u>Ifremer</u> : Chef de projet Ifremer « Biodisponibilité et spéciation des métaux »
---	---