

THESE

présentée pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTEUR INGENIEUR

à

L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Mention : Sciences de la Terre.
Spécialité : Océanologie et Géodynamique.

par Dominique VAILHEN

PROSPECTION DE PANACHES HYDROTHERMAUX PAR L'ANALYSE DE TRACES DE MANGANESE EN EAU DE MER, A BORD D'UN NAVIRE OCEANOGRAPHIQUE. AUTOMATISATION DE LA METHODE AU LEUCO VERT MALACHITE. ESSAI DE PALANQUEE DYNAMIQUE.

Soutenue le 29 septembre 1987 devant la commission d'examen :

MM. Thierry JUTEAU	Professeur, UBO, Brest	Président
Henri BOUGAULT	Ingénieur, IFREMER, Brest	Rapporteur
Mme Liliane MERLIVAT	Directeur de recherche, CNRS, Paris	Examineurs
MM. Pierre APPRIOU	Professeur, UBO, Brest	
Roger KERGOAT	Professeur, UBO, Brest	

T 650

THESE
présentée pour l'obtention du
DIPLOME DE DOCTEUR INGENIEUR
à
L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Mention : Sciences de la Terre.
Spécialité : Océanologie et Géodynamique.

par Dominique VAILHEN

**PROSPECTION DE PANACHES HYDROTHERMAUX PAR L'ANALYSE DE TRACES
DE MANGANESE EN EAU DE MER, A BORD D'UN NAVIRE OCEANOGRAPHIQUE.
AUTOMATISATION DE LA METHODE AU LEUCO VERT MALACHITE. ESSAI DE
PALANQUEE DYNAMIQUE.**

Soutenue le 29 septembre 1987 devant la commission d'examen :

MM. Thierry JUTEAU	Professeur, UBO, Brest	Président
Henri BOUGAULT	Ingénieur, IFREMER, Brest	Rapporteur
Mme Liliane MERLIVAT	Directeur de recherche, CNRS, Paris	Examineurs
MM. Pierre APPRIOU	Professeur, UBO, Brest	
Roger KERGOAT	Professeur, UBO, Brest	

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé sous la direction de Henri Bougault au laboratoire de géochimie de l'Ifremer, Brest, dans le cadre du GIS "Océanologie et Dynamique", avec un support financier du CNRS.

Je tiens à remercier tous ceux dont l'aide a permis la réalisation de ce travail.

H. Bougault est à l'origine du sujet de recherche et du concept de préleveur dynamique, il m'a initié à la géochimie et a su me communiquer son intérêt pour la prospection embarquée de l'hydrothermalisme. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour sa confiance, ses suggestions et ses conseils.

H. Blanchet a permis ma venue à Brest dans le cadre du GIS.

T. Juteau me fait l'honneur de présider le jury.

R. Kergoat accepte de juger ce travail.

Qu'ils en soient ici bien sincèrement remerciés.

L. Merlivat est doublement remerciée, pour les mesures de rapport isotopique d'hélium effectuées dans son laboratoire, et pour sa participation au jury.

P. Appriou, par l'intérêt qu'il porte à la géochimie du manganèse, à son analyse embarquée, et par sa participation au jury, a droit à toute ma reconnaissance.

L'équipe de géochimie de l'Ifremer m'a accueilli avec chaleur et sympathie. Que tous ses membres en soient remerciés, notamment J.L. Charlou, pour les analyses de méthane qu'il effectue, et pour son enthousiasme analytique.

M. el Sayed fut un compagnon d'analyse dont le concours amical n'a jamais fait défaut. Sa sérénité et son savoir-faire en analyse des traces m'ont beaucoup aidé.

A. Aminot et R. Kerouel m'ont initié aux analyseurs à flux continu. Je leur suis reconnaissant de leur aide matérielle, ainsi que de leurs suggestions et critiques.

P. Tréguer fut un conseiller écouté pour la mise en oeuvre à la mer des analyseurs à flux continu.

B. Vailhen a réalisé un programme performant pour la saisie interactive, le tri et l'archivage d'une importante bibliographie.

Je ne saurais terminer sans remercier tous ceux, au sein du département DERO/GM et de l'Ifremer, sur les navires, à l'IPG, à l'UBO, au sein de la société Preussag, pour l'aide qu'ils m'ont généreusement fournie en me donnant les moyens de prélever des échantillons, ou en me transmettant des échantillons qu'ils avaient prélevés.

TABLE DES MATIERES	7
INTRODUCTION	13
I ESSAI DE QUANTIFICATION	15
I-1 POSITION DU PROBLEME	15
I-2 STRATEGIES DE PRELEVEMENT	15
I-3 LE PRELEVEUR DYNAMIQUE	16
I-4 UTILISATION DU PRELEVEUR	17
II GEOCHIMIE DU MANGANESE	19
II-1 DONNEES THERMODYNAMIQUES	19
-1.1 DEGRES D'OXYDATION DU MANGANESE	19
-1.2 COMPLEXATION DE L'ION MANGANEUX	19
.21 Complexation par les Ligands Minéraux	19
.22 Complexation par les Ligands Organiques	21
II-2 TENEUR EN MANGANESE DES EAUX OCEANIQUES	23
CONTROLE CINETIQUE OU CONTROLE THERMODYNAMIQUE ?	23
-2.1 HYPOTHESE 1 : MANGANESE HORS EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE	23
.11 Exploitation du Diagramme Potentiel-pH	23
.12 Limites de l'approche	25
.13 Signification du Potentiel Rédox en Eau de Mer	27
-2.2 CINETIQUE DE L'OXYDATION DE L'ION MANGANEUX	28
-2.3 HYPOTHESE 2 : MANGANESE EN EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE	31
.31 Oxydes Métastables en Eau de Mer	31
.32 Diagramme de Stabilité Relative des Oxydes Métastables	32
.33 Lien avec le Comportement dans la Colonne d'eau	33
-2.4 CAS DES MILIEUX ANOXIQUES	36
II-3 DONNEES EXPERIMENTALES	39
-3.1 DISTRIBUTION OCEANIQUE DU MANGANESE	39
.11 Caractère non-Conservatif	39
.12 Distribution Verticale	39
-3.2 COMPORTEMENT HYDROTHERMAL DU MANGANESE	41
-3.3 DISPERSION DANS LA COLONNE D'EAU	41

III	DOSAGE DU MANGANESE	POSITION DU PROBLEME	45
III-1	INTRODUCTION		45
III-2	SENSIBILITE ET FIABILITE DES METHODES DE DOSAGE		46
	-2.1	EXISTENCE DE VARIATIONS TEMPORELLES	46
	-2.2	EXISTENCE DE CONTAMINATIONS	48
	-2.3	QUALITE DES TRAVAUX RECENTS	48
	.31	Arguments techniques	49
	.32	Arguments géochimiques	50
III-3	VARIETE DES METHODES DE DOSAGE		54
	-3.1	ABSENCE DE METHODE DE REFERENCE	54
	-3.2	EVOLUTION DES PROCEDES	55
	-3.3	FILIATION GEOCHIMIQUE , FILIATION ANALYTIQUE	56
III-4	CAHIER DES CHARGES		58
	-4.1	INTEGRATION A UNE MISSION D'EXPLORATION	58
	-4.2	DETAIL DES CONTRAINTES	59
	.21	Dans le panache	59
	21-1	limite de détection requise	59
	21-2	étude de cas	60
	21-3	détection des faibles anomalies	60
	.22	En mer	62
	.23	En temps réel	63
	23-1	durée de l'analyse	63
	23-2	objectif scientifique et contraintes économiques	63
	23-3	gestion du temps total: palanquée + conditionnement + analyse	64
	.24	Nombre élevé d'échantillons	64
IV	REVUE DES METHODES D'ANALYSE	DU MANGANESE	67
IV-1	BUT POURSUIVI		67
IV-2	COLORIMETRIE		67
	-2.1	PRINCIPE	67
	-2.2	LIMITE DE DETECTION	68
	-2.3	METHODES STOECHIOMETRIQUES	69
	.31	Examen des performances	69
	.32	Possibilités de préconcentration	71
	32-1	préconcentration anteréactionnelle	71
	32-2	préconcentration postréactionnelle	72
	-2.4	METHODES CATALYTIQUES	73
	.41	Principe et définition	73
	.42	Intérêt d'une méthode catalytique	74

.43 Réalisations expérimentales	74
.44 Composés organiques utilisés	76
IV-3 ACTIVATION NEUTRONIQUE	81
-3.1 PRINCIPE	81
-3.2 DOSAGE DU MANGANESE	
IV-4 FLUORESCENCE X	85
-4.1 PRINCIPE	85
-4.2 ANALYSE DES TRACES	85
.21 Limitations dans l'analyse des traces	85
.22 Réalisations sur appareillage conventionnel	86
.23 Utilisation d'un rayonnement monochromatique	88
23-1 rayonnement synchrotron	88
23-2 réalisation à partir d'une source conventionnelle	88
.24 Fluorescence X en incidence rasante	89
24-1 principe , intérêt	89
24-2 incidence rasante après double réflexion	89
24-3 dosage du manganèse	91
IV-5 RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE	94
-5.1 PRINCIPE	94
-5.2 SIGNAL DU MANGANESE	94
-5.3 INTERET	95
IV-6 POLAROGRAPHIE	96
-6.1 PRINCIPE	96
-6.2 TRAVAIL EN EAU DE MER	96
-6.3 DETERMINATION DU MANGANESE	97
IV-7 ABSORPTION ATOMIQUE et autres spectroscopies atomiques	101
-7.1 PRINCIPE	101
-7.2 ABSORPTION ATOMIQUE FLAMME	101
.21 Analyse directe	101
.22 Préconcentration conventionnelle	102
.23 Préconcentration automatisée par injection de flux	103
-7.3 ABSORPTION ATOMIQUE FOUR	107
.31 Particularités	107
.32 Analyse directe	107
.32-1 sans modification matricielle	108
.32-2 après modification matricielle	110
.33 Analyse après concentration et extraction	111
.34 Atomisation par filament	112
-7.4 AUTRES SPECTROSCOPIES ATOMIQUES	112

V	COLORIMETRIE AUTOMATISEE	115
V-1	REACTION MISE EN JEU	115
V-2	CINETIQUE DE LA REACTION	116
-2.1	DONNEES EXPERIMENTALES	116
-2.2	APPROCHE FORMELLE	117
.21	Etude du Développement de la Coloration	117
.22	Etude du Maximum de Coloration	117
-2.3	CONSEQUENCE SUR LA COURBE D'ETALONNAGE	122
V-3	NATURE DU MANGANESE CATALYTIQUEMENT ACTIF	123
V-4	AUTOMATISATION	127
-4.1	BUT POURSUIVI	127
-4.2	CHOIX TECHNIQUES	128
V-5	REALISATION EXPERIMENTALE	130
-5.1	CHOIX D'UN CIRCUIT COURT	130
.11	Adsorption	130
.12	Aspects Hydrauliques	137
-5.2	CHOIX D'UN CIRCUIT FERME	138
-5.3	OPTIMISATION DES PARAMETRES REACTIONNELS	140
.31	Température	140
31-1	température des spires de coloration	140
31-2	températures des autres spires de mélange	144
31-3	cas de la température du réactif LVM	144
31-4	réalisation pratique	144
.32	pH Réactionnel	148
.33	Concentration des Réactifs	148
33-1	tampon	148
33-2	périodate	150
33-3	LVM	150
V-5.4	MODE OPERATOIRE	153
V-6	PERFORMANCES ET LIMITES	157
-6.1	PERFORMANCES ANALYTIQUES	157
-6.2	LIMITES D'UTILISATION	157
.21	Comportement à la Mer	157
.22	Interférences	161
22-1	non-spécificité de la réaction	161
22-2	résultats expérimentaux	162
.23	Hypothèses sur la Cause des Interférences	164
22-1	travail sur eau de mer éventée	164
22-2	hypothèse de travail	166
22-3	cas des échantillons de la mission Géocyarise	166

.24 Qualification des Echantillons	167
-6.3 EVOLUTION DE LA METHODE, AMELIORATIONS EVENTUELLES	172
VI RESULTATS EXPERIMENTAUX	175
VI-1 METHODES ANALYTIQUES	175
VI-2 PROFILS DE MANGANESE ET DE METHANE	177
VII CONCLUSIONS	183
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	185
ANNEXE : RESULTATS NUMERIQUES	201

INTRODUCTION

L'hydrothermalisme océanique est l'objet d'un intérêt soutenu depuis la découverte, en 1978, sur la ride du Pacifique Est, de minéralisations formées à haute température et l'observation, en 1979, de sources chaudes émettant des fluides fortement minéralisés.

α La compréhension des phénomènes mis en jeu, et leur possible valorisation économique, ~~à plus longue échéance, par une exploitation minière~~, sont à l'origine de nombreuses campagnes océanographiques de prospection ou de reconnaissance. Le champ d'action géographique de ces campagnes est vaste. L'ensemble des dorsales océaniques, s'étendant sur 60 000 kilomètres, est, en effet, susceptible a priori de présenter des manifestations hydrothermales. Ces manifestations, toutefois, ne sont pas distribuées de manière continue sur les dorsales, et l'on n'a pu observer d'hydrothermalisme actif qu'en un nombre assez limité de zones.

La mise en évidence de ces zones d'activité hydrothermale est un préliminaire à toute étude ultérieure. L'analyse chimique de l'eau de mer, prélevée au droit des dorsales, pour détecter la présence éventuelle de substances émises par les sources hydrothermales, est un procédé couramment utilisé lors des campagnes prospectives. L'information ainsi obtenue, présence - ou absence - d'anomalies de composition de l'eau de mer, permet, donc, de découvrir des zones hydrothermalement actives. Il est cependant difficile, d'après les résultats des seuls prélèvements classiques par palanquée, d'évaluer l'importance de l'activité d'une zone déterminée, avant la mise en oeuvre de moyens plus lourds, tel qu'un submersible ou une caméra de fond.

L'idée qu'un perfectionnement des conditions de prospection hydrologique peut permettre d'obtenir, sur une portion de dorsale, des informations plus complètes sur l'intensité du phénomène hydrothermal, est à l'origine de notre travail. Cette information d'ordre quantitatif peut, pensons-nous, être obtenue par i) une stratégie de prélèvement hydrologique, alliée à ii) un nouveau type de préleveur, et à iii) l'analyse embarquée rapide d'un paramètre chimique approprié. Notre contribution se situe au niveau de la mise au point d'une méthode d'analyse automatisée du manganèse, opérationnelle à la mer, et de la mise en oeuvre d'un nouveau type de préleveur.

Dans un premier chapitre, nous précisons brièvement la notion de traceur chimique d'activité hydrothermale, avant d'exposer l'intérêt d'un préleveur qui permette d'intégrer les variations d'un paramètre hydrologique, sur le chemin parcouru.

La géochimie océanique du manganèse, et l'intérêt de cet élément comme traceur d'activité hydrothermale feront l'objet d'un second chapitre.

Les difficultés liées à l'analyse, en eau de mer, de traces de manganèse lors de missions embarquées, sont exposées dans le chapitre III, qui débouche sur l'établissement d'un cahier des charges, résumant les contraintes s'exerçant sur toute méthode visant à l'analyse embarquée de cet élément.

L'absence de méthode de référence pour l'analyse du manganèse en eau de mer nous amène, dans le chapitre IV, à examiner, à la lumière du cahier des charges, les procédés couramment mis en oeuvre pour cette détermination, puis à effectuer un choix.

Notre choix s'est porté sur une méthode colorimétrique, assez performante quant à sa limite de détection (elle a permis la détection de zones hydrothermalement actives dès les premières missions françaises), mais dont la durée limite l'emploi dans une campagne de prospection. Nous avons réalisé l'automatisation de cette méthode, ce qui a permis une réduction sensible de la durée analytique. Une palanquée peut ainsi être analysée en moins d'une heure. La méthode est présentée en détail dans le chapitre V.

Les résultats obtenus, en mer et à terre, pour les échantillons prélevés durant la mission Géocyarise (février 1984) sont présentés dans le chapitre VI. On y trouvera également les résultats obtenus, à terre, sur les échantillons provenant de diverses missions (Geometep 3, Orion, Mar Rosso 83), pour lesquelles nous avons assuré l'analyse du manganèse.

Les conclusions générales font l'objet du chapitre VII.

ESSAI DE QUANTIFICATION

I ESSAI DE QUANTIFICATION

I - 1 POSITION DU PROBLEME

Le rôle joué par la circulation hydrothermale dans la régulation des teneurs océaniques, piège pour certaines espèces, comme les ions sulfate ou l'élément magnésium, source pour d'autres, telles le fer, le manganèse ou le sélénium explique le besoin de disposer d'outils permettant d'évaluer les flux émis, tant au niveau global (le système des dorsales) qu'à un niveau macroscopique (la source ou la cheminée) ou encore au niveau d'un segment de dorsale de l'ordre d'une dizaine de milles.

Les anomalies chimiques de l'eau de mer, au droit des dorsales, sont maintenant couramment utilisées comme guide de prospection de l'activité hydrothermale. L'information obtenue est le plus souvent exploitée dans un souci qualitatif (présence ou absence d'anomalie), pour optimiser, ou rentabiliser la mise en oeuvre de moyens lourds (engin remorqué de type RAIE ou Deep Tow, submersible ...). L'interprétation des anomalies observées n'est toutefois pas univoque. Une anomalie de forte intensité est généralement attribuée à une zone hydrothermalement très active, mais l'interprétation d'une anomalie de faible intensité n'implique pas une zone faiblement active. Le prélèvement peut être biaisé par un mauvais positionnement vis à vis du foyer d'activité.

I - 2 STRATEGIES DE PRELEVEMENT

question au sujet de la méthode

A l'origine de ce travail était l'observation que les prélèvements classiques par palanquée ou rosette, effectués sur une verticale, en quelques points discrets, sont bien adaptés à l'étude de paramètres possédant une variation principalement verticale, et peu de variations horizontales. Une masse d'eau stratifiée se prête bien, pour ces raisons, à une étude par palanquées.

Les panaches hydrothermaux ne possèdent pas d'homogénéité, ou de stabilité, selon une direction horizontale, ce qui permettrait un échantillonnage efficace par un unique prélèvement vertical. L'interprétation quantitative du profil de concentration obtenu sur une palanquée nécessite une connaissance de la structure du panache, et de son étendue. Cela peut être entrepris par plusieurs autres palanquées, à proximité de la première. Outre le coût en temps bateau, cette multiplication de prélèvements rapprochés requiert un positionnement précis souvent plus difficile à obtenir pour un navire en station que pour un navire faisant route.

Pour ces raisons, il a été développé à l'Ifremer, Brest, un outil de prélèvement dont la direction privilégiée n'est pas la verticale, et qui, de plus, moyenne l'information fournie en prélevant des échantillons de manière continue.

I - 3 LE PRELEVEUR DYNAMIQUE

La figure I.1 représente un schéma du préleveur dynamique. Le coeur du dispositif est constitué par des bouteilles de prélèvement de type seringue, qui se remplissent successivement, par un mécanisme de distribution. On voit sur la figure que la bouteille supérieure est remplie (son piston est arrivé en butée), la bouteille immédiatement inférieure est en cours de remplissage. Les deux autres bouteilles n'ont pas encore commencé à se remplir. Le pompage des échantillons est assuré par une pompe péristaltique, elle même actionnée par une hélice.

Lorsque le préleveur se déplace dans la masse d'eau, la rotation de l'hélice entraîne la pompe donc un prélèvement d'échantillon. L'échantillon obtenu sera ainsi une moyenne des échantillons prélevés.

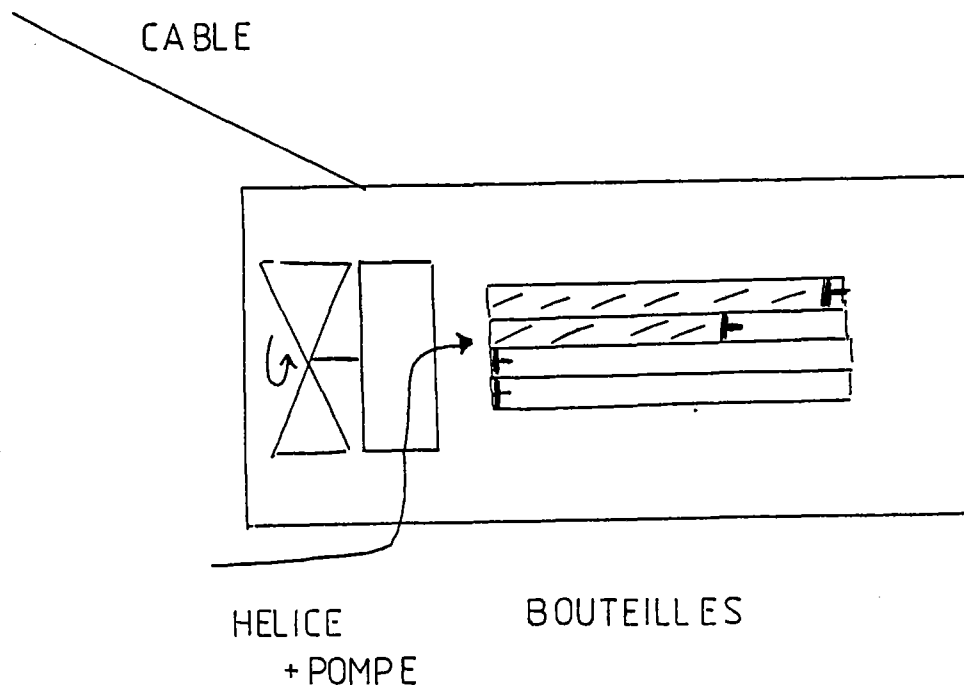


FIGURE I.1 : Schéma du préleveur intégrateur.

Le préleveur a été réalisé avec des matériaux compatibles avec les analyses ultérieures de traceurs. Le Corps de l'appareil est alliage d'aluminium, protégé par anodisation. Le matériau des bouteilles a été déterminé après des essais de contamination des échantillons par le matériau de paroi. Le PVC a été choisi. Pour les mêmes raisons, la pompe choisie est de type péristaltique, avec un tuyau en silicones.

I - 4 UTILISATION DU PRELEVEUR

Le principal paramètre d'action lors de l'utilisation du préleveur est le chemin sur lequel le préleveur se déplace. Dans le cas d'une dorsale active l'axe de cette dorsale est une direction privilégiée. Le trait d'un préleveur le long de cet axe donnera une image de l'activité le long du chemin parcouru par le préleveur. Si plusieurs préleveurs sont fixés à différents niveaux sur le cable, on peut obtenir une image de l'activité dans un plan vertical comprenant l'axe de la dorsale (figure I.2). Le préleveur intégrateur peut également être utilisé sur un axe vertical, en engin libre. Il est jeté à la mer depuis le bateau, et coule sous le poids d'un lest, qui se détache lorsque l'ensemble heurte le fond. L'engin remonte alors, seul, en prélevant des échantillons.

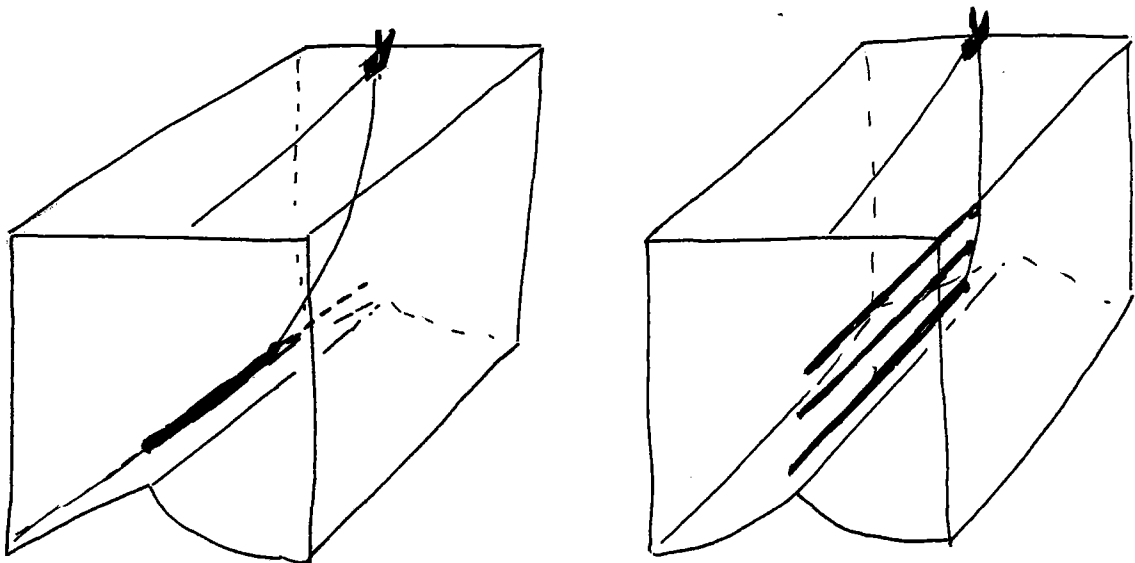


FIGURE I.2 : Scénarios d'utilisation du préleveur.

II GEOCHIMIE DU MANGANESE

II - 1 DONNEES THERMODYNAMIQUES

II - 1 . 1 DEGRES D'OXYDATION DU MANGANESE

Métal de transition du groupe VII, le manganèse peut prendre de nombreux degrés d'oxydation : 0, II, III, IV, VI et VII. Dans les conditions physico-chimiques de l'eau de mer (pH # 8, présence d'oxygène dissous), deux états d'oxydation sont susceptibles d'une existence stable :

- Mn (II) : ion manganoux Mn^{2+} et ses complexes, espèces solubles,
- Mn (IV) : dioxyde de manganèse MnO_2 , espèce solide.

Cette possibilité d'existence de deux états d'oxydation est visible sur le diagramme de prédominance des espèces (figure II.1), tracé pour une concentration de manganèse dissous de 20 nmol/kg.

Notons que le degré d'oxydation intermédiaire Mn (III) est labile. L'ion manganique Mn^{3+} n'a pas d'existence en solution, sinon en milieu très acide, ou sous forme de complexe anionique, stabilisé par des ligands (Gélosio et Faucherre, 1962). Le domaine de prédominance de l'ion manganique Mn^{3+} est donc relégué à des pH très faibles (pH < 0), point visible sur la figure II.2. En dehors de son domaine restreint de stabilité, l'ion manganique libre se dismute en Mn (II) et Mn (IV). De même, les oxydes de valence mixte contenant du manganèse sous l'état d'oxydation +III sont instables vis à vis des degrés d'oxydation II et IV. Nous n'étudierons, a priori, que le comportement de ces deux degrés d'oxydation.

II - 1 . 2 COMPLEXATION DE L'ION MANGANEUX

Indépendamment de la stabilité thermodynamique du degré d'oxydation II en eau de mer, détaillée plus loin, la spéciation des ions manganoux a fait l'objet de quelques études, nécessairement théoriques vu l'impossibilité pratique de déterminer les espèces présentes, aux teneurs rencontrées en eau de mer.

II - 1 . 21 Complexation par les Ligands Minéraux

La complexation de l'ion manganoux par les anions minéraux de l'eau de mer a été étudiée par quelques auteurs (Michard et Faucherre, 1964; Mantoura et

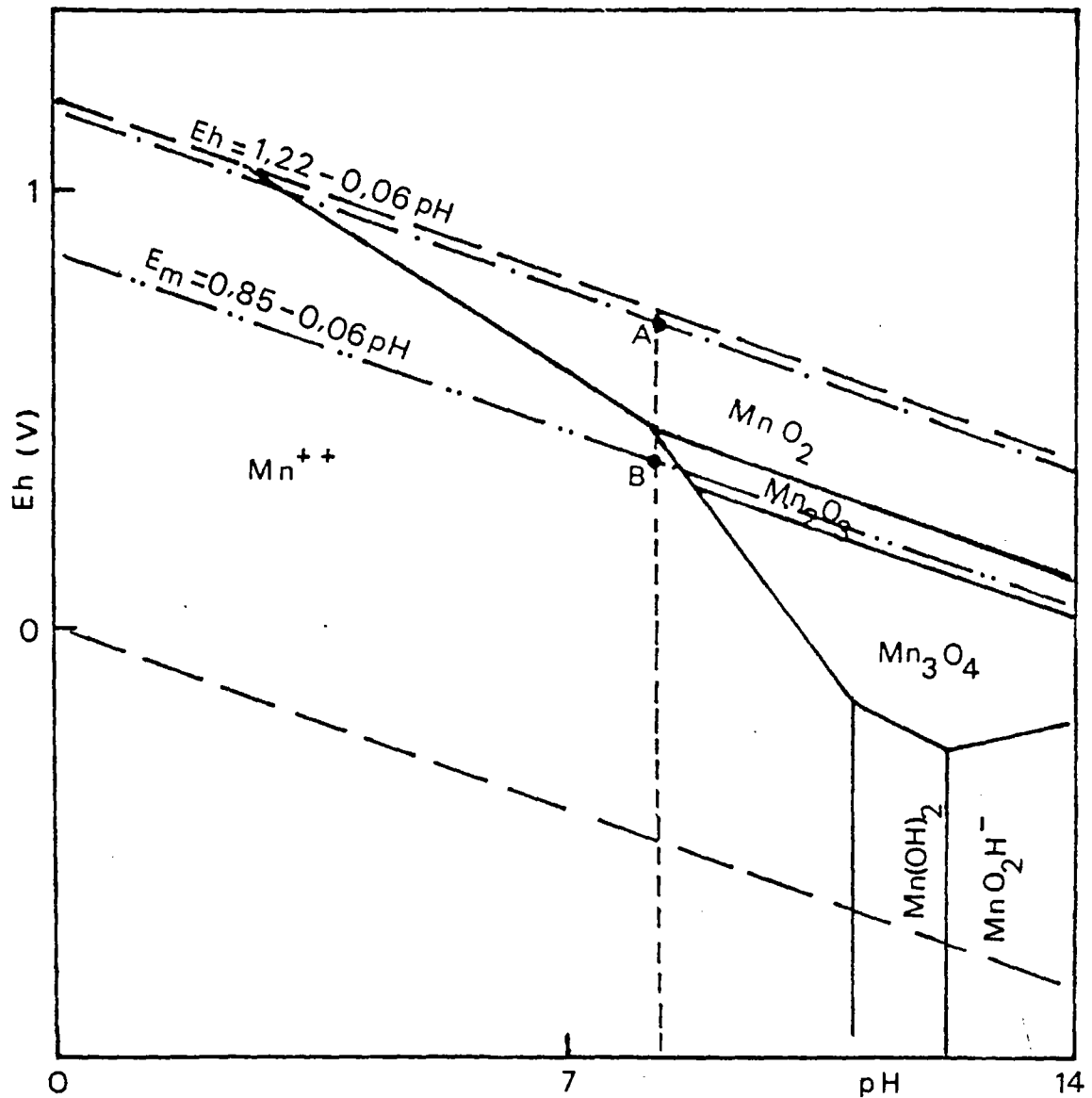


FIGURE II.1 : Diagramme de prédominance des espèces du manganèse (d'après Richard et al., 1977), tracé pour une concentration en manganèse dissous de 20 nmol/kg. Une telle concentration est celle d'une anomalie de moyenne intensité dans un panache hydrothermal. La droite à $pH = 8$ visualise les conditions de pH de l'eau de mer. La signification des points A et B est détaillée dans le texte.

al., 1978; Krylov et al., 1982). Selon Michard (1975), le manganèse sous forme d'ion Mn^{2+} ne représente que 25 à 30 % du manganèse dissous, lequel est présent principalement sous forme de complexe monochloré $MnCl^+$ ou monosulfaté $MnSO_4^-$. Selon d'autres auteurs (Mantoura et al.; Krylov et al.), qui effectuent leurs calculs à partir des valeurs de référence de Sillen et Martell (1964, 1971), c'est l'ion libre Mn^{2+} qui est la forme majoritaire du manganèse (II). En eau de mer, plus de 60 % du Mn (II) est sous cette forme, 15 % est sous forme de complexe monochloré $MnCl^+$, les autres complexes ne sont présents qu'à des teneurs inférieures à 10 % (figure II.3).

L'existence d'écarts entre les estimations des divers auteurs nous semble avoir deux causes : i) la valeur numérique des constantes de formation des complexes varie selon les sources, ii) des procédés de calcul différents sont utilisés pour l'extrapolation à la force ionique de l'eau de mer ($I = 0,7$) du coefficient d'activité des espèces impliquées.

Le résultat principal des calculs de spéciation reste que, face aux ligands minéraux, la concentration en ion Mn^{2+} libre est du même ordre de grandeur que la teneur en manganèse (II). Le masquage des ions Mn^{2+} par formation de complexes avec les anions majeurs est donc négligeable en eau de mer aérée.

pourquoi?

II - 1. 22 Complexation par les Ligands Organiques

L'étude de la complexation par des ligands organiques, notamment la matière humique, fait apparaître la faible affinité de l'ion manganéux pour ce type de ligands (Mantoura et al., 1978; Wilson, 1978; Kerndorf et al., 1980). Le manganèse est, parmi les métaux traces présents à l'état ionique, celui qui est le moins complexé par la matière humique (Kerndorff et al., 1980). On sait qu'en eau de mer océanique la teneur en matière humique (ligands d'origine végétale) est négligeable. Nous avons toutefois mentionné ce type de ligands car ce sont les seuls ligands organiques ayant fait l'objet d'études, et que l'environnement des sources hydrothermales contient de la matière organique, d'origine animale, dispersée par les communautés benthiques (Karl et al., 1980).

La faible complexation des ions manganéux par les ligands minéraux et organiques nous permettra de considérer, dans l'étude de la stabilité thermodynamique des formes présentes, que la quasi totalité du manganèse (II) est sous forme Mn^{2+} .

J'aurais souhaité une conclusion vis à vis de l'application de la méthode au vert malachite.

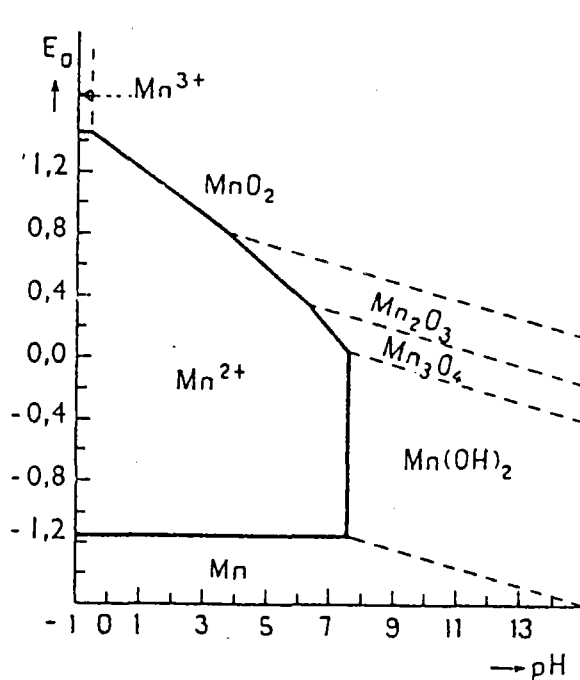


FIGURE II.2 : Diagramme potentiel-pH prenant en compte l'ion manganique Mn 3+ (d'après Géloso et Faucherre, 1962, p 966).

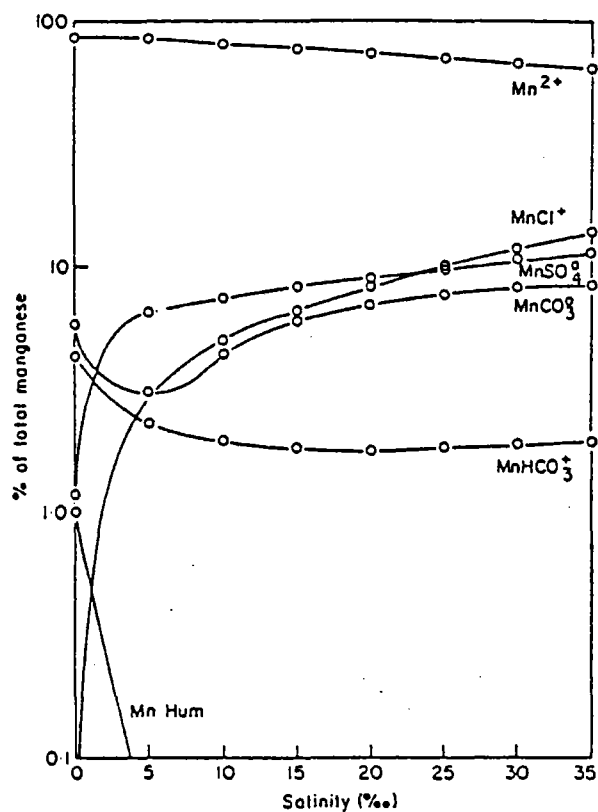


FIGURE II.3 : Spéciation du manganèse (II) en fonction de la salinité (d'après Mantoura et al., 1978). On note la prédominance de l'ion libre, notamment en eau de mer.

II - 2 TENEUR EN MANGANESE DES EAUX OCEANIQUES :

CONTROLE CINETIQUE OU CONTROLE THERMODYNAMIQUE ?

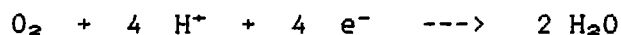
Avant d'étudier la distribution océanique du manganèse, qui fait l'objet de la section II-3, nous présentons ici deux approches théoriques, formulées successivement par Michard (1967 et références ultérieures) et par Klinkhammer et Bender (1980). Ces deux études ont pour but d'évaluer si la teneur en manganèse des océans est régie, ou non, par un équilibre thermodynamique.

II - 2 . 1 HYPOTHESE 1 : MANGANESE HORS EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

Un important travail de synthèse a été réalisé par Michard dans le but de lier le comportement expérimental du manganèse en eaux naturelles aux données thermodynamiques disponibles pour cet élément (Michard, 1967, 1975a, 1975b, 1979, Michard et al., 1964, 1977). Initialement orientées vers la compréhension du comportement du manganèse dans les sédiments, ou à l'interface eau-sédiment (notamment dans la genèse des nodules de manganèse), ces études présentent, par les raisonnements mis en oeuvre, un intérêt réel. Les valeurs actuellement acceptées comme teneurs océaniques en manganèse sont toutefois inférieures à celles utilisées par Michard (les raisons en sont détaillées dans le chapitre III). Nous en avons tenu compte dans les calculs et les diagrammes.

II - 2 . 11 Exploitation du Diagramme Potentiel-pH

Si on calcule le potentiel électrochimique de l'eau de mer à partir du couple rédox O_2/H_2O , dont les éléments sont présents en quantité appréciable, le potentiel de l'eau de mer s'obtient simplement par la relation de Nernst appliquée à l'équation de demi-pile :



et vaut $E_h = 1,22 - 0,06 \text{ pH}$. Cette droite est tracée sur le diagramme de Pourbaix (fig II.1). Les conditions rédox théoriques de l'eau de mer correspondent alors au point A, intersection de cette droite avec la droite $\text{pH} = 8$.

On voit que le point A est dans le domaine de prédominance du dioxyde de manganèse. Si l'on admet que le potentiel de l'eau de mer est fixé par l'équilibre entre O_2 et H_2O , MnO_2 est donc l'espèce stable du manganèse en eau de mer aérée. On notera (fig II.4) que le tracé du diagramme de Pourbaix pour une teneur en manganèse total de 0,2 nmol/kg, valeur acceptée comme teneur de fond hors du panache hydrothermal (Landing et Bruland, 1980), au lieu des 20 nmol/kg du diagramme de Michard (fig II.1) ne modifie pas ce résultat.

Eh (V)

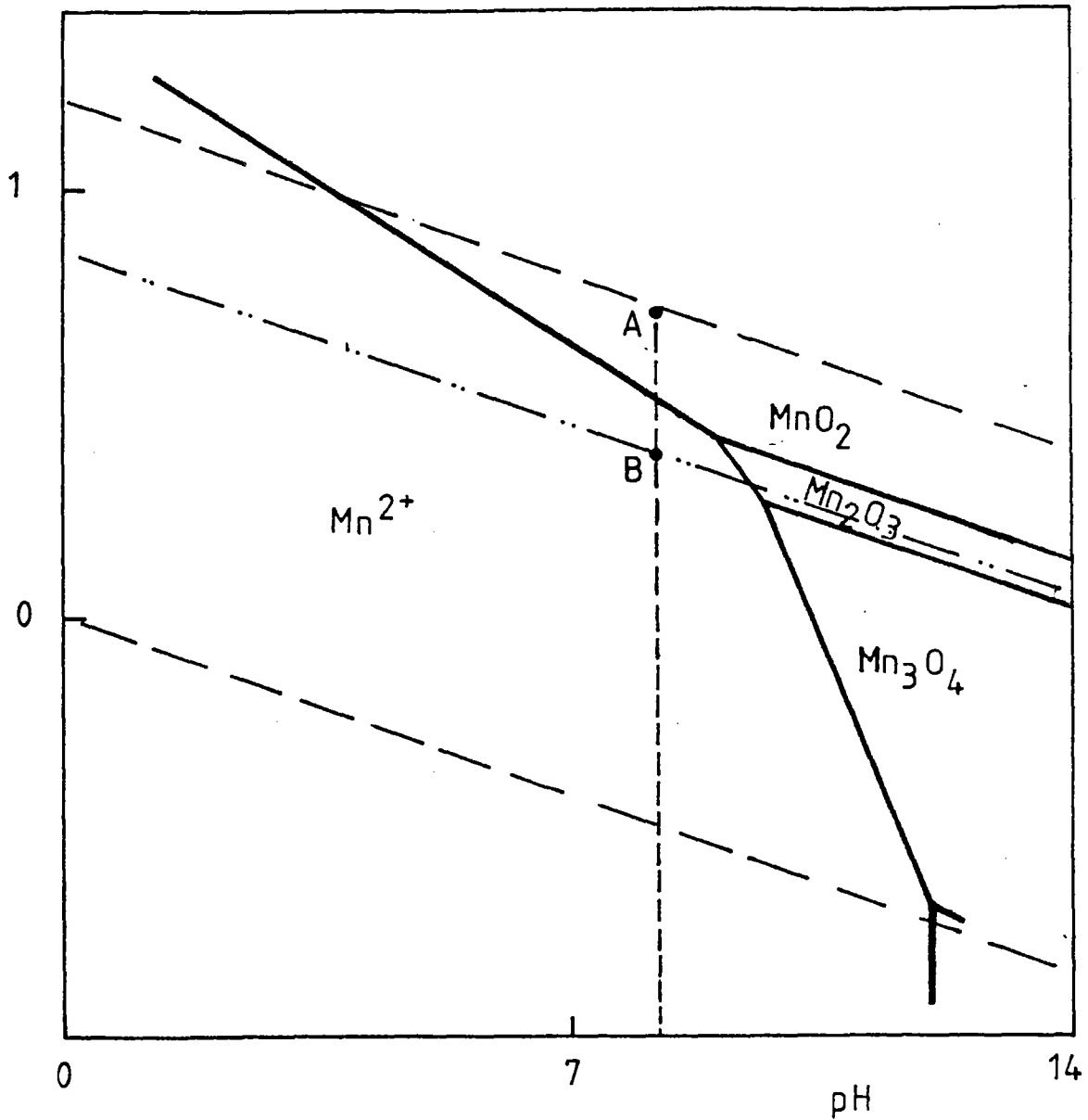


FIGURE II.4 : Diagramme de prédominance des espèces du manganèse, tracé pour une concentration en manganèse dissous égale à la concentration océanique profonde (0,2 nmol/kg), à comparer au diagramme tracé pour une concentration 100 fois supérieure (Fig II.1). On observe que le domaine de stabilité des oxydes métastables est ici plus éloigné de la droite de pH 8, représentative des conditions de l'eau de mer.

La teneur en Mn (II) en équilibre avec le MnO₂ s'obtient facilement en appliquant la relation de Nernst à l'équation d'oxydation de Mn (II) en Mn (IV)



dont le potentiel rédox normal vaut 1,208 V.

La teneur en Mn (II), calculée à l'équilibre, serait alors $4 \cdot 10^{-17}$ mol/kg. Cette valeur calculée est nettement inférieure aux plus faibles valeurs rapportées pour une eau de mer profonde : $2 \cdot 10^{-10}$ mol/kg (Landing et al., 1980). La conséquence de l'hypothèse 1 est donc que la teneur océanique en manganèse soluble n'est pas contrôlée par un équilibre thermodynamique entre MnO₂ et Mn²⁺ : les eaux océaniques aérées sont sursaturées en manganèse, par un facteur supérieur à 10⁶.

Cet état hors équilibre résulte du fait que la cinétique d'oxydation des ions manganeux en dioxyde est lente et ne permet pas d'atteindre l'équilibre thermodynamique. La teneur en manganèse des eaux océaniques est donc, selon l'hypothèse un, contrôlée par la cinétique d'oxydation des ions manganeux (détaillée dans la section II-2.2).

Nous présentons maintenant les limites de l'approche thermodynamique que nous venons de détailler.

II - 2 . 12 Limites de l'approche

Les limites de l'approche que nous venons de détailler sont triples : elles ont trait

- i) à l'emploi du potentiel rédox en eau de mer, qui peut ne pas être en équilibre électrochimique,
- ii) à l'existence de micro-milieux (paroi bactérienne, agglomérat fécal, matière en suspension ...) pour lesquels les conditions de pH et de potentiel peuvent être notablement différentes des conditions (macroscopiques) du milieu environnant,
- iii) au produit de l'oxydation des ions manganeux qui n'est pas nécessairement MnO₂. Il est peut être abusif de considérer, au vu du diagramme potentiel-pH, que le dioxyde de manganèse est la seule espèce oxydée du manganèse intervenant dans les équilibres, même si les formes oxydées ultimes du manganèse (celles que l'on peut observer dans les nodules de manganèse, les encroûtements ou les précipités) sont dans la quasi totalité des cas des oxydes de formule MnO₂ : birnessite, ou todorokite (Burns et al., 1979; Piper et al., 1984; Murray et al., 1984).

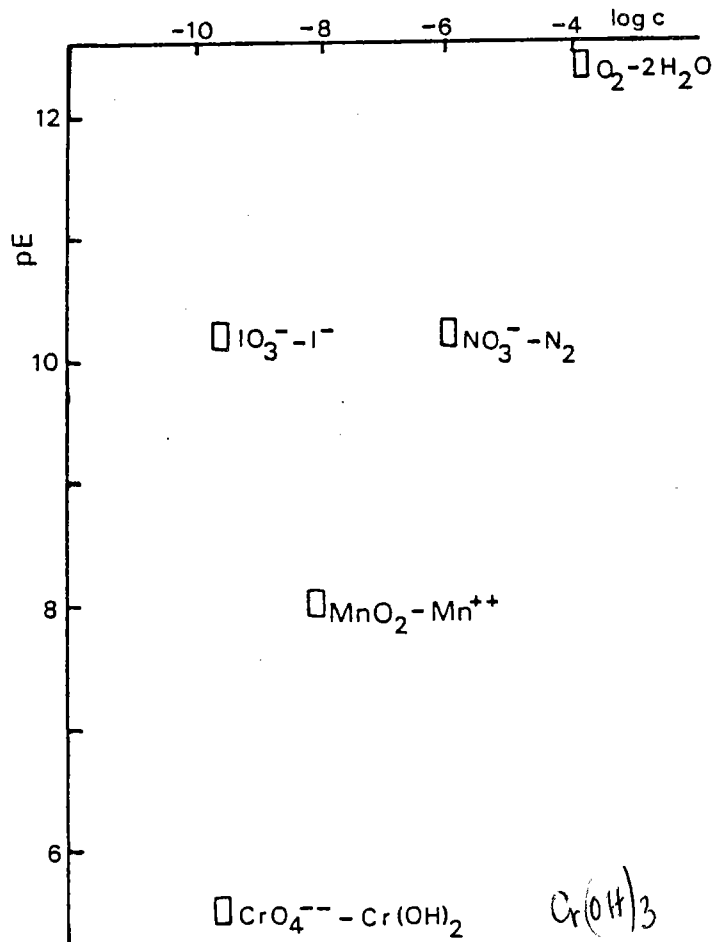


FIGURE II.5 : Potentiel électrochimique calculé de plusieurs couples rédox présents en eau de mer (d'après Michard et al., 1977). Le calcul est effectué en fonction de la concentration du terme le moins abondant de chaque couple. On note que ces couples ne sont pas en équilibre électrochimique.

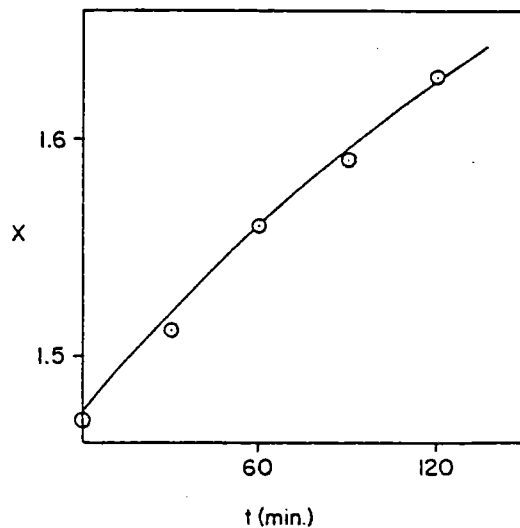


FIGURE II.7 : Oxydation progressive d'un précipité de formule MnO_x (d'après Kessick et Morgan, 1975).

libre Mn²⁺
 Mn(OH)₂

La signification du potentiel rédox fera l'objet de la prochaine section, l'influence des micro-milieus sera évoquée dans l'étude de la catalyse, enfin la prise en compte d'autres espèces oxydées que le dioxyde de manganèse, rapportée notamment par Klinkhammer et Bender (1980) ou Grill (1982) sera détaillée dans la section II-2.2.

II - 2 . 13 Signification du Potentiel Rédox en Eau de Mer

L'appréciation des propriétés rédox de l'eau de mer pose problème. Nous avons mentionné plus haut que le potentiel électrochimique de l'eau de mer suit la relation $E = 1,22 - 0,06 \text{ pH}$ si on admet qu'il est fixé par le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. De nombreuses mesures ont été effectuées dans les années 1960, un rappel en est dressé par Michard (1967). Les résultats se groupent autour d'une droite d'équation $E = 0,85 - 0,06 \text{ pH}$, ou $E = 0,70 - 0,06 \text{ pH}$, selon les équipes, résultats éloignés de la relation théorique. Le point B de la figure II.1 visualise le potentiel rédox mesuré expérimentalement par Baas Becking et al. (1960), et qui s'inscrit sur la droite $E = 0,85 - 0,06 \text{ pH}$.

La raison de cet écart est que l'eau de mer n'est pas en équilibre rédox : le potentiel calculé à partir du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est différent de celui calculé à partir d'autres couples à caractère oxydant, également présents en eau de mer (Michard, 1975b). Citons les couples IO_3^-/I^- , NO_3^-/N_2 ou $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$. La figure II.5, sur laquelle est porté le potentiel calculé en fonction de chacun de ces couples, permet de visualiser cet état hors équilibre.

En eau de mer, le potentiel mesuré à l'électrode de platine est certes relativement reproductible, mais, étant fonction de plusieurs couples rédox dont aucun n'a atteint l'équilibre, il n'a pas de signification thermodynamique (Michard, 1967) : il s'agit d'un "potentiel mixte" et l'équation de Nernst n'est pas applicable à son calcul (Charlot, 1969). Nous ne détaillerons pas ici les raisons (systèmes rédox "lents") pour lesquelles les couples rédox sont hors équilibre, on en trouvera mention dans la publication de Michard (1967).

La conséquence est, selon Michard (1967), que les potentiels mesurés ne doivent pas être reportés sur un diagramme potentiel-pH car ils ne sont pas des potentiels d'équilibre. Le diagramme peut cependant être utilisé pour prévoir l'évolution des réactions rédox, à condition de porter le potentiel thermodynamique (calculé), et non le potentiel mesuré.

Un autre argument, de nature expérimentale, vient, à l'intérieur de l'hypothèse 1, s'ajouter aux considérations thermodynamiques pour le choix du potentiel calculé. Si l'on emploie les potentiels mesurés, le point représentatif des conditions de l'eau de mer est B (fig II.1). Mn^{2+} est alors l'espèce stable, La formation de MnO_2 ne peut avoir lieu et l'oxyde pouvant se

former (il faut pour cela un pH plus élevé que celui de l'eau de mer) est Mn_2O_3 (Michard, 1967). Or les dépôts observés sont dans leur quasi totalité formés de dioxyde de manganèse. Ce fait expérimental justifie l'emploi des potentiels calculés dans l'hypothèse 1.

Résumons l'hypothèse 1 : "L'oxydation de l'ion manganoux est possible en tout point du milieu marin où il y a de l'oxygène" (Michard, 1967). La cinétique d'oxydation contrôle la teneur en manganèse, du fait que l'eau de mer est largement sursaturée en cet élément.

II - 2 . 2 CINÉTIQUE DE L'OXYDATION DE L'ION MANGANEUX

Dans l'approche de Michard (hypothèse 1), la vitesse d'oxydation du manganèse contrôle sa concentration océanique. Cela nous amène à présenter maintenant les données expérimentales de la cinétique d'oxydation du manganèse. Nous verrons que l'intérêt des données provenant d'études cinétiques est loin d'être limité à cette seule hypothèse 1.

Les premières études cinétiques (Morgan, 1967; Michard, 1967 et références incluses; Coughlin et Matsui, 1976) ont permis de quantifier l'influence des paramètres physicochimiques impliqués dans l'oxydation des ions manganoux : teneur en oxygène, pH, influence des surfaces d'adsorption ... La réaction d'oxydation du manganèse est d'ordre un par rapport à $[Mn^{2+}]$ et $[O_2]$ et d'ordre deux par rapport à $[OH^-]$ (Morgan, 1967).

Une catalyse hétérogène par diverses surfaces, notamment par les différentes variétés de dioxyde de manganèse, a été mise en évidence (Coughlin et al., 1976; Sung et Morgan, 1981). Le fait n'est pas surprenant en ce qui concerne le dioxyde de manganèse qui est, on le sait, un complexant des ions de métaux de transition et un catalyseur de leur oxydation (Morgan et Stumm, 1964; Balistrieri et al., 1982; Crowther et al., 1983). Enfin les oxydes formés expérimentalement par oxydation d'ions manganoux en phase aqueuse, oxydes non stoechiométriques de formule MnO_x , ($x < 2$), catalysent également la réaction (Morgan, 1967; Kesssig et al., 1975). Ce caractère autocatalytique de l'oxydation du manganèse n'intervient toutefois valablement que dans le cas de fortes teneurs en manganèse particulaire. Selon Boulègue (1980) l'autocatalyse devient négligeable en eau de mer profonde, dans les conditions rencontrées hors du panache hydrothermal.

Une catalyse bactérienne a été observée, et a fait l'objet d'études assez nombreuses (Boulègue et al., 1980b; Emerson et al., 1982; Cowen et al., 1986; Hastings et Emerson, 1986), suite à l'élan donné par la présence, à proximité

des sources hydrothermales, de colonies bactériennes.

Boulègue et al. (1980b) ont conclu à une catalyse bactérienne pour expliquer, dans le cas d'un mélange d'eau de mer et d'eau douce chargée en manganèse, une augmentation de la cinétique par un facteur 10 000. En extrapolant à l'eau de mer, les auteurs prévoient une limite inférieure de la teneur en manganèse ($[Mn] = 10^{-6}$ mol/kg), en dessous de laquelle la catalyse bactérienne devient négligeable devant la catalyse chimique. En eau de mer, les travaux d'Emerson sur l'interface oxydante/anoxique d'un fjord ont apporté la preuve directe d'une catalyse bactérienne (Emerson et al., 1979; Emerson et al., 1982). Une étude cinétique fine, dans des conditions similaires à celles d'un environnement marin, a été réalisée ultérieurement par Hastings et Emerson (1986) en eau de mer. Il ressort, sur la souche bactérienne étudiée, que l'activité catalytique est liée à des propriétés de la paroi cellulaire, et non au métabolisme, puisque des spores bactériennes, dormantes, peuvent fixer le manganèse et l'oxyder (Rosson et Nealson, 1982). L'effet a été observé même sur des spores rendues non viables. Par rapport à une autocatalyse abiotique, la vitesse d'oxydation du manganèse est plus élevée de 4 ordres de grandeur en présence des spores bactériennes (Hastings et Emerson, 1986). Elle décroît en cours d'expérience, à mesure que les sites de la paroi bactérienne, occupés par l'oxyde formé, ne sont plus en contact avec la solution et ne peuvent plus fixer les ions en solution.

C'est à dessein que nous n'avons pas mentionné la valeur des constantes cinétiques, puisque leur dimensions différentes n'en permettent pas la comparaison. Les temps nécessaires à l'oxydation du manganèse (II) peuvent, eux, être comparés. Ils sont de l'ordre de la centaine d'années en l'absence de matière en suspension (Morgan, 1964; Boulègue, 1980), de la semaine ou du mois en présence de particules en suspension (Sung et Morgan, 1981), et du jour en présence d'une catalyse bactérienne (Emerson et al., 1982). On notera que ces temps d'oxydation, définis à partir de constantes cinétiques mesurées en laboratoire, sont tout à fait comparables aux les valeurs de "temps de résidence", obtenues sur le terrain, notamment en zone hydrothermale, par des mesures de concentration ou de flux.

Les travaux les plus récents (Kessig et al., 1975; Hem et Lind, 1983; Hastings et Emerson, 1986) sont intéressants à plus d'un titre : ils ne se sont pas limités à la seule détermination de la constante de vitesse de disparition des ions manganéux, mais se sont efforcés de déterminer les mécanismes impliqués et les produits formés. La connaissance des espèces impliquées a permis la formulation d'une nouvelle hypothèse sur le comportement du manganèse et sa stabilité thermodynamique. Cette hypothèse est détaillée dans la section suivante.

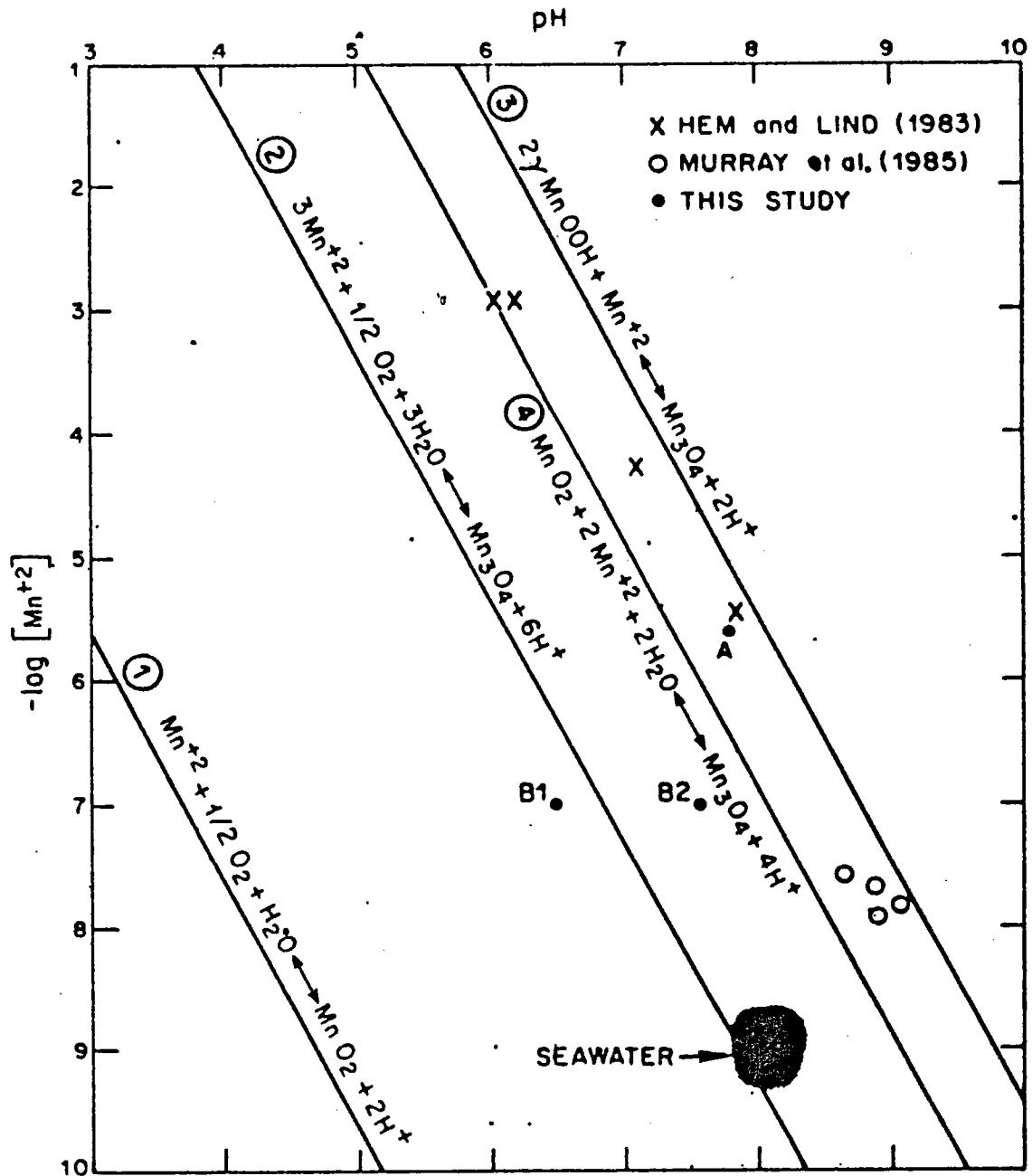


FIGURE II.6 : Diagramme de stabilité des oxydes de manganèse en eaux aérées, tracé en coordonnées Mn - pH (d'après Hastings et Emerson, 1986). Les droites 1 à 4 représentent les conditions d'équilibre des réactions indiquées. Avec les conventions d'écriture choisies, le membre de droite des réactions rédox est favorisé à droite de la ligne d'équilibre correspondante.

II - 2 . 3 HYPOTHESE 2 : MANGANESE EN EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

II - 2 . 31 Oxydes Métastables en Eau de Mer

Dans l'hypothèse 1, nous nous sommes limités à l'équilibre entre les ions Mn^{2+} et le dioxyde MnO_2 , et avons implicitement considéré que ces deux espèces étaient les seules formes du manganèse présentes en eau de mer. Cela revenait à considérer l'équation :



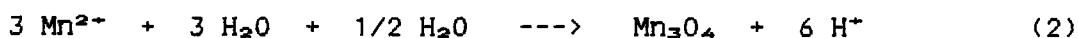
qui représente le bilan de l'oxydation océanique des ions manganoux, mais ne correspond pas à une étape du mécanisme d'oxydation, qui est plus complexe.

Kessick et Morgan ont rapporté, dès 1975, la présence d'oxydes non stoechiométriques MnO_x , $x < 2$, lors de l'oxydation d'ions manganoux en phase aqueuse. Ces mêmes auteurs ont pu suivre l'évolution du degré d'oxydation de Mn durant le processus d'oxydation. Des études expérimentales récentes de l'oxydation des ions manganoux en phase aqueuse (Hem et Lind, 1983; Murray et al., 1985; Hastings et Emerson, 1986) ont confirmé la complexité du mécanisme d'oxydation et établi que le mécanisme d'oxydation des ions manganoux comporte au moins deux étapes :

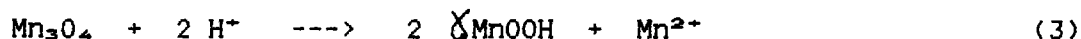
- 1) formation d'un premier oxyde, métastable, dans lequel le manganèse possède un degré d'oxydation inférieur ou, au plus, égal à 3. Divers oxydes ont été observés, leur nature est très dépendante des conditions expérimentales (Hem et Lind, 1983; Murray et Stumm, 1985).
- 2) oxydation ultérieure de cet oxyde intermédiaire en oxyde(s) de degré d'oxydation supérieur, thermodynamiquement plus stable(s). A terme, la quasi totalité du manganèse est présente sous l'état d'oxydation IV.

On notera que ces observations sont récentes, les études antérieures de l'oxydation du manganèse visaient plus à la détermination des constantes cinétiques de disparition du manganèse qu'à l'étude du solide formé.

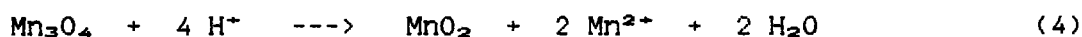
A 25°C, le produit initial de l'oxydation des ions Mn^{2+} est l'hausmannite, Mn_3O_4 (de formule brute $MnO_{1,33}$, état d'oxydation moyen du manganèse = 2,67) :



Mn_3O_4 se protone spontanément en manganite $\chi MnOOH$ (état d'oxydation 3) :



Il est important de noter que dans bon nombre d'expériences, récentes, réalisées dans des conditions de pH proches de celles de l'eau de mer, la réaction d'oxydation du manganèse n'a pas dépassé ce stade et l'état d'oxydation de l'oxyde formé est, au plus, égal à trois (Hem et Lind, 1983; Murray et al, 1985). C'est le cas d'expériences réalisées dans des conditions opératoires pourtant très proches de celles du milieu marin : pH 8,2-8,5, $[Mn^{2+}] = 10^{-6}$, avec une durée d'expérience pouvant atteindre 9 mois (Murray et al, 1985). Le produit thermodynamiquement attendu de l'oxydation de l'hausmannite est pourtant le dioxyde de manganèse (cf. fig II.1) :



Cette impuissance à obtenir en laboratoire, dans des conditions physicochimiques (pH, concentration en manganèse, ...) proches de celles de l'eau de mer, l'oxyde thermodynamiquement stable (et observé en milieu marin) était pour le moins surprenante. L'utilisation d'un diagramme de stabilité relative des oxydes permet, maintenant, d'en proposer une interprétation thermodynamiquement cohérente et de prévoir les conditions de formation de MnO_2 (Hem et Lind, 1983; Hastings et Emerson, 1986). Ce diagramme est présenté dans la prochaine section.

II - 2 . 32 Diagramme de Stabilité Relative des Oxydes Métastables

Le diagramme de stabilité introduit par Hem et Lind (1983) permet de prévoir la stabilité relative des diverses espèces présentes lors de l'oxydation du manganèse (figure II.6). Tracé en coordonnées $[Mn^{2+}]$ -pH, ce diagramme visualise les conditions d'équilibre ($\Delta G = 0$) relatives aux 4 équations d'oxydation du manganèse que nous venons de détailler. Le positionnement par rapport aux droites d'équilibre permet de connaître l'oxyde se formant préférentiellement. Il s'agit là toutefois d'une stabilité conditionnelle puisque, sur la majeure partie du diagramme, MnO_2 est la phase la plus stable. Cependant des arguments ayant trait au mécanisme réactionnel (Hem et Lind, 1983) justifient l'approximation consistant à négliger la formation directe de MnO_2 à partir de Mn^{2+} selon l'équation 1. Dans la pratique on lira sur le diagramme la stabilité relative des oxydes en omettant de considérer la droite se rapportant à l'équation 1.

Cette pratique nous paraît justifiée par les résultats obtenus expérimentalement : en se plaçant dans des conditions judicieusement positionnées par rapport aux droites d'équilibre, il a été possible d'obtenir un type donné d'oxyde. L'accord nous semble remarquable entre l'oxyde (hors équilibre par rapport à MnO_2) prévu par ce diagramme et celui observé expérimentalement (Hem et Lind, 1983; Murray et al., 1985; Hastings et Emerson, 1986). Les conditions opératoires sont portées sur la figure II.6.

Notons la très récente publication de Hastings et Emerson (1986), qui mettent à profit

- 1) l'utilisation élégante d'une catalyse bactérienne pour contraindre la vitesse d'oxydation à des valeurs compatibles avec une observation,
- 2) un travail à teneur en manganèse dissous quasi constante (par une alimentation continue en manganèse),

pour obtenir, dans un domaine où MnO_2 (état d'oxydation 4) est stable par rapport à Mn_3O_4 (état d'oxydation 2,67) des oxydes de degré d'oxydation supérieur à 3,5. C'est, à notre connaissance la première observation, dans des conditions bien déterminées et raisonnablement proches de celles présentes en eau de mer, d'un oxyde de manganèse de degré d'oxydation moyen supérieur à 3, preuve de la présence de manganèse IV.

Les conditions employées dans certaines études antérieures, rapportant également la formation d'oxydes de degré d'oxydation supérieur à trois, étaient trop éloignées de celles du milieu marin pour être valablement extrapolées. L'oxydation progressive d'un précipité d'oxyde non stoechiométrique MnO_x , rapportée par Kessick et Morgan en 1975 (figure II.7) était réalisée à pH = 9, avec une teneur en manganèse supérieure à 10^{-4} mol/kg, et en présence de quantités décimolaires d'ammoniaque !

Le diagramme de stabilité relative des oxydes de manganèse, et les récentes réalisations expérimentales qui en confirment l'intérêt (Hem et Lind, 1983; Hastings et al., 1986), sont compatibles avec le comportement du manganèse dans la colonne d'eau et appuient une hypothèse formulée quelques années auparavant par Klinkhammer et Bender (1980).

II - 2 . 33 Lien avec le Comportement dans la Colonne d'eau

Sur des profils océaniques possédant un minimum en oxygène à quelques centaines de mètres de la surface, Klinkhammer et Bender (1980) ont observé, pour les échantillons prélevés dans ce minimum d'oxygène, une teneur en manganèse supérieure à celle observée hors du minimum d'oxygène. La surconcentration observée atteint couramment un ou deux ordres de grandeur. Cette sensibilité d'un métal possédant plusieurs états rédox à la teneur en oxydant a amené ces auteurs à proposer un modèle du comportement du manganèse, qui est notre hypothèse 2.

Pour Klinkhammer et Bender (1980), le manganèse voit sa teneur océanique contrôlée par un équilibre avec une phase solide. Le calcul des teneurs en ions manganeux à l'équilibre avec divers oxydes (tableau II.1) montre que l'oxyde le plus probable est l'hausmannite Mn_3O_4 . La distribution du manganèse, notamment sa concentration plus élevée dans le minimum d'oxygène s'explique par la

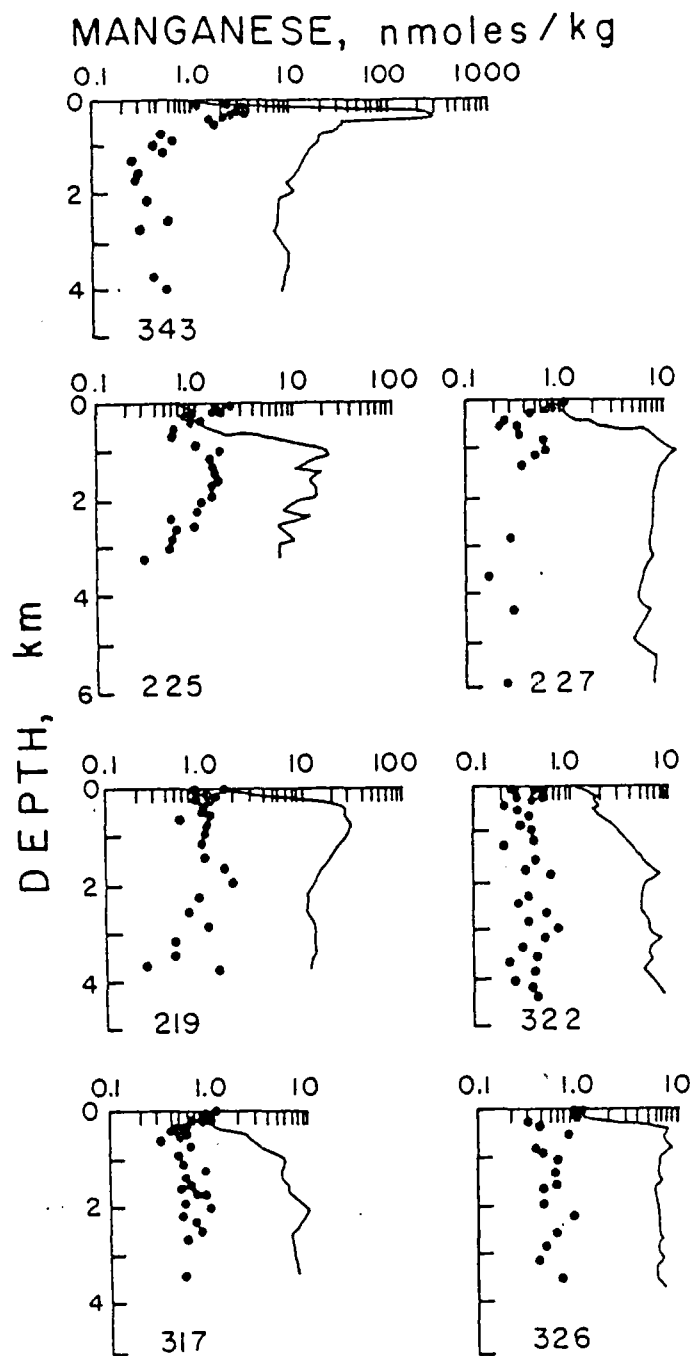


FIGURE II.8 : Concentration en manganèse en fonction de la profondeur (points noirs) et distribution calculée dans le cas d'un équilibre avec la phase solide hausmannite (d'après Klinkhammer et Bender, 1980).

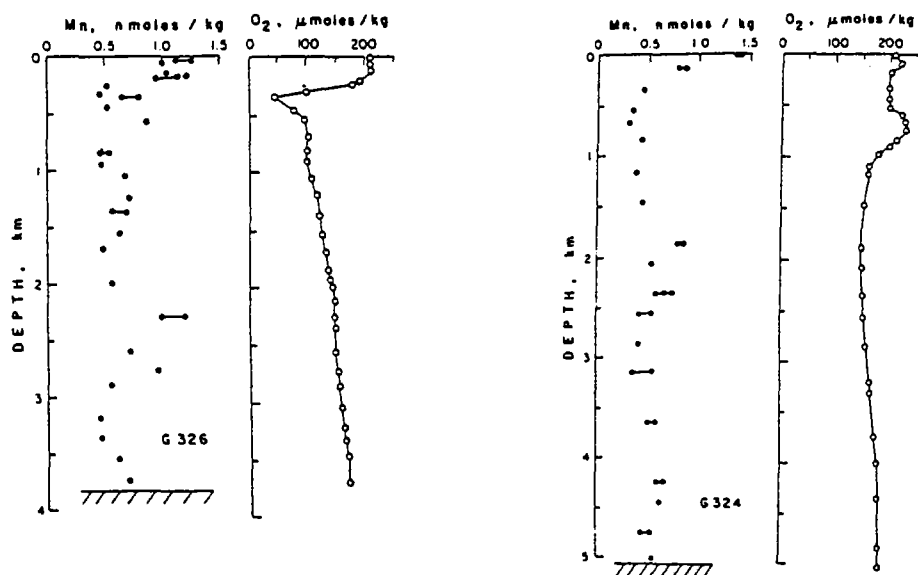


FIGURE II.10 : Exemples de profils de manganèse en milieu océanique (d'après Klinkhammer et Bender, 1980).

réduction de l'hausmannite, oxyde métastable, en ions manganoux :



Quantitativement, l'accord entre le modèle et les teneurs océaniques est bon pour les valeurs de surface, assez satisfaisant pour les valeurs situées dans le minimum d'oxygène et aux profondeurs supérieures. La réponse aux variations des paramètres rédox dans le minimum d'oxygène est, à un ordre de grandeur près, bien simulée par le modèle (figure II.8). Cet écart d'un ordre de grandeur entre la concentration mesurée en ions manganoux et la concentration calculée peut s'expliquer par des incertitudes sur les données thermodynamiques (variation de la solubilité de l'hausmannite avec la température et la pression, estimation du potentiel et des coefficients d'activité ...), ou être dû à une précipitation/balayage dans la colonne d'eau. Cette hypothèse d'un comportement dynamique dans la colonne d'eau est compatible avec le fait que les teneurs océaniques sont inférieures aux teneurs calculées.

En conclusion, le modèle de Klinkhammer et Bender (1980) qui envisage l'équilibre des ions manganoux avec un oxyde métastable, l'hausmannite, présente une explication cohérente du comportement du manganèse dans la colonne d'eau.

La détermination des formes solides du manganèse présentes dans la colonne d'eau pourrait être un argument en faveur du modèle. A notre connaissance, l'identification des oxydes de manganèse présents dans la colonne d'eau n'a pas été rapportée, du fait des trop faibles teneurs en manganèse particulaire (de l'ordre de quelques dixièmes de nmol/kg). L'accord est bon, toutefois, entre le modèle et les données expérimentales récentes présentées dans la section précédente (Hastings et Emerson, 1986), données en faveur de la présence d'hausmannite comme produit initial de l'oxydation des ions manganoux (réaction rapide) avant son oxydation ultérieure, plus lente, en MnO_2 . Cela permet de concilier la présence supposée de Mn_3O_4 , oxyde métastable, dans la colonne d'eau (oxyde que sa faible stabilité rend très sensible aux variations des conditions rédox), avec la présence du dioxyde, oxyde stable, sur les fonds océaniques.

En conclusion, nous considérons comme plausible l'hypothèse 2, selon laquelle la distribution océanique du manganèse est contrôlée par l'équilibre avec une phase solide oxydée telle que l'hausmannite.

Mn_3O_4

II - 2 . 4 CAS DES MILIEUX ANOXIQUES

En milieu anoxique, les teneurs en manganèse sont nettement plus élevées qu'en eaux aérées et peuvent atteindre plusieurs milliers de nmol/kg. Il semble (Emerson et al., 1983) que la concentration soit contrôlée par la solubilité des sulfures de manganèse, alabandite MnS ou haurite MnS_2 (figure II.9), le manganèse soluble étant présent sous forme d'ion libre ou de complexe chloré.

En conséquence, dans un milieu réducteur comme les fluides hydrothermaux, la solubilité du manganèse augmente à mesure que la teneur en sulfures décroît (le produit de solubilité du sulfure de manganèse est une constante). Ce résultat est en accord avec les observations des cheminées hydrothermales, qui ne comportent pas de sulfures de manganèse, mais sont riches en sulfures de cuivre ou de zinc (le cuivre est présent dans les fluides hydrothermaux sous forme de complexes sulfurés, il voit donc sa solubilité diminuer avec la teneur en sulfures, lors de la dilution des fluides avec l'eau de mer).

Condi- tions: pE	$T = 25^\circ C$ $P = 1 \text{ atm}$ Solid		pH = 8.2 $\gamma_{Mn^{2+}} = 0.2$ Mn^{2+} (nmoles/kg) *
12.8	pyrolusite	MnO_2	7.3×10^{-8}
	birnessite	MnO_2	8.0×10^{-6}
	nsutite	MnO_2	2.1×10^{-6}
	manganite	$MnOOH$	3.7×10^{-3}
	bixbyite	Mn_2O_3	5.0×10^{-4}
	hausmannite	Mn_3O_4	0.58
6.8	pyrolusite	MnO_2	7.3×10^4
	birnessite	MnO_2	8.0×10^6
	nsutite	MnO_2	2.1×10^6
	manganite	$MnOOH$	3.7×10^3
	bixbyite	Mn_2O_3	5.0×10^2
	hausmannite	Mn_3O_4	5.8×10^3

* The observed concentrations at pH = 8.2 range from 0.4 to 2.4 nmoles kg^{-1} (Appendix).

TABLEAU II.1 : Teneur calculée des ions manganoux en équilibre avec différents oxydes, en eau aérée (d'après Klinkhammer et Bender, 1980).

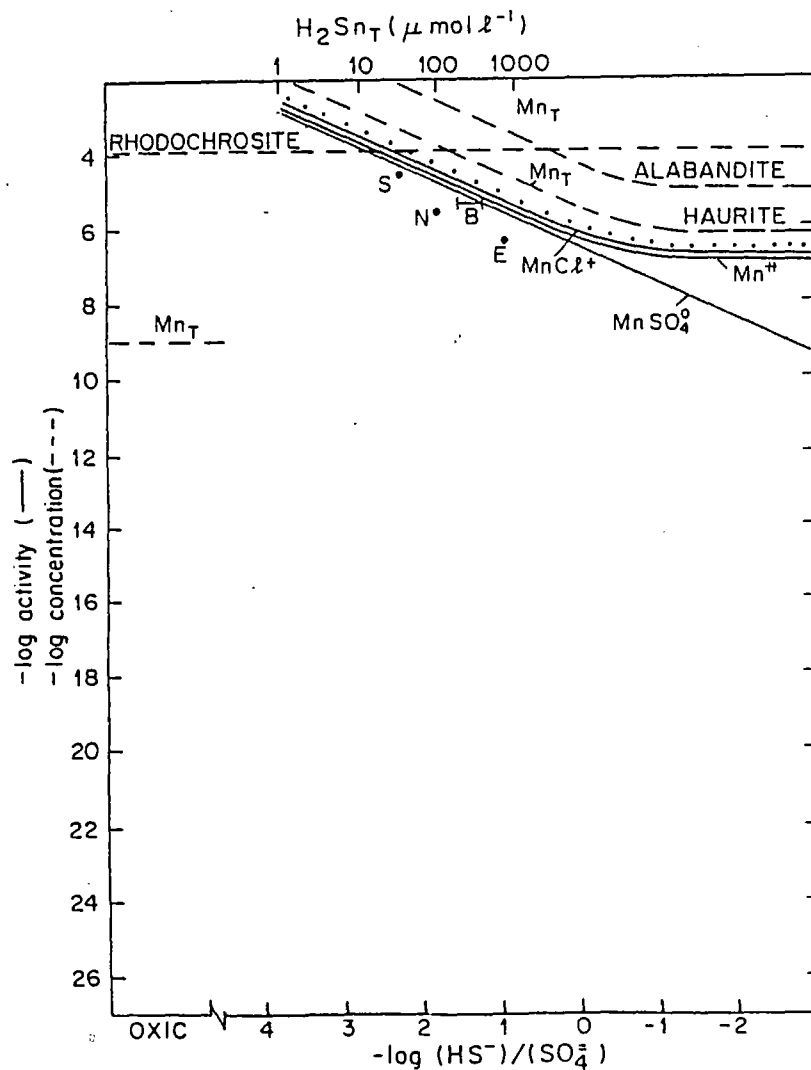


FIGURE II.9 : Activité (ligne continue) et concentration du manganèse (ligne tiretée) en fonction du caractère réducteur de la solution (d'après Emerson et al., 1983). Les symboles S, B, N et E représentent les valeurs expérimentales d'échantillons provenant respectivement du détroit de Saanich, de la Mer Noire, du lac Nitinat et d'Enghien-les-Bains.

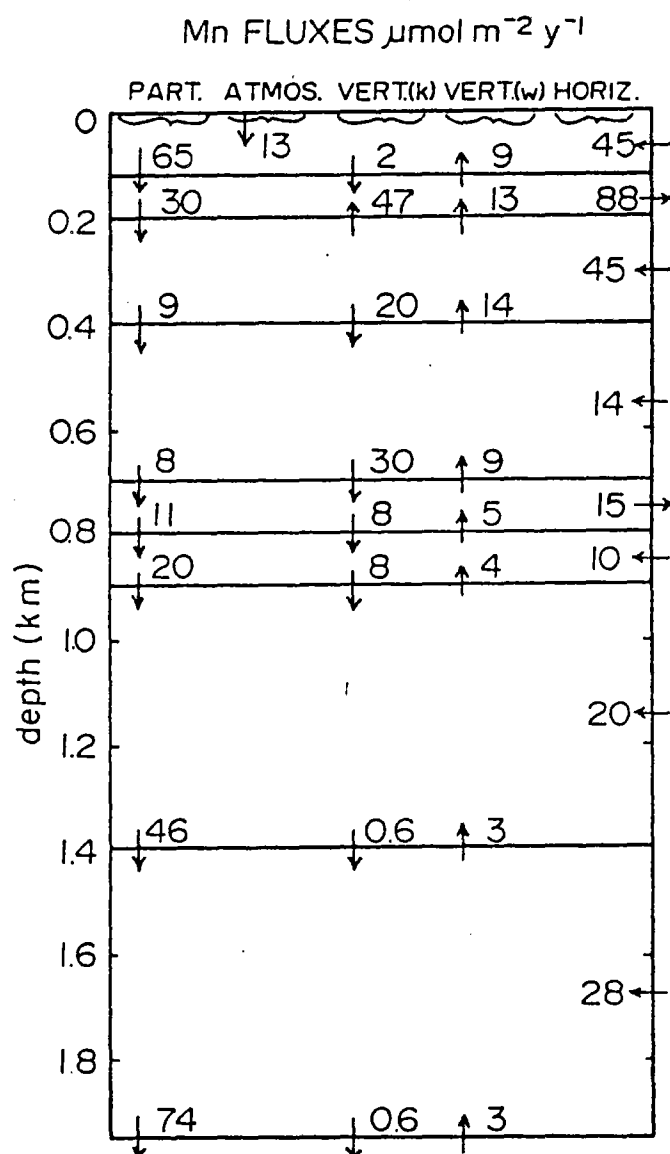


FIGURE II.11 : Flux de manganèse dans le cas d'un modèle de boîtes (d'après Martin et Knauer, 1984). Les flux particulaires proviennent de mesures effectuées sur des échantillons provenant de pièges à sédiment, les flux verticaux sont calculés d'après un modèle d'advection-diffusion appliqué aux teneurs mesurées. Les flux horizontaux sont déterminés par différence, en supposant un état stationnaire.

II - 3 DONNEES EXPERIMENTALES

II - 3 . 1 DISTRIBUTION OCEANIQUE DU MANGANESE

II - 3 . 11 Caractère non conservatif

Le manganèse est présent en milieu océanique à l'état de traces, sa teneur en eaux oxiques n'étant supérieure à la nanomole par kilogramme qu'en quelques zones de la colonne d'eau. Cette faible concentration a longtemps été un obstacle à l'obtention de valeurs analytiques fiables, point développé dans le chapitre III. Nous considérons que les travaux de Bender et Klinkhammer, avec la publication en 1977 de données géochimiquement cohérentes (Bender et al., 1977), sont à l'origine des premières valeurs analytiquement fiables.

Un point important de la géochimie du manganèse est son caractère non conservatif. Sa teneur, semblable à cela à celle de nombreux éléments de transition, n'est pas corrélée à la teneur des ions majeurs de l'eau de mer. La sensibilité de cet élément aux conditions rédox, notamment sa tendance à former - avec toutefois une cinétique assez lente - des phases oxydées, solides, en milieu oxique, (point détaillé dans les sections 1 et 2 de ce chapitre) le rend, a priori, apte à matérialiser, par des zones de plus forte concentration, les injections de fluides anoxiques chargés en manganèse.

II - 3 . 12 Distribution Verticale

Des études bien documentées (Bender et al., 1977; Klinkhammer et al., 1980; Landing et al., 1980; Bruland, 1983; Statham et al., 1986) ont fourni des profils de distribution verticale du manganèse. Ces profils servent de support aux hypothèses sur l'origine et le comportement du manganèse dans la colonne d'eau.

Un profil océanique typique en manganèse (fig II.10) est caractérisé par :

- 1) un enrichissement en manganèse dissous des eaux de surface par rapport au reste de la colonne d'eau. Les teneurs de surface atteignent couramment 1 à 3 nmol/kg, dans les océans Pacifique (Klinkhammer et Bender, 1980) et Atlantique (Statham et al., 1986).

Ce fait est causé, selon Bender et al. (1977) par trois sources, apport fluvial, diffusion des sédiments du plateau continental et apport éolien. Selon Klinkhammer et Bender (1980), l'apport atmosphérique en est la source principale, point contesté par Landing et Bruland (1980), qui s'appuient sur une mesure conjointe du manganèse et du plomb-210, d'origine atmosphérique. Selon Bruland (1983), les apports fluviaux et sédimentaires masquent les apports atmosphériques.

- 2) un maximum à mi-profondeur, entre 500 et 1000 mètres, dans le cas où il existe un minimum d'oxygène marqué. Klinkhammer et Bender (1980) rapportent des teneurs en manganèse dépassant 2 nmol/kg, et pouvant atteindre 4 nmol/kg, dans le cas de minima d'oxygène inférieurs à la dizaine de micromoles par kilogramme. Ce maximum en manganèse, dans une zone où existent de grandes variations des conditions rédox, touche à la fois le manganèse soluble et le manganèse particulaire.

L'origine du manganèse présent dans ce maximum a fait l'objet de plusieurs hypothèses :

- i) réduction des formes oxydées du manganèse, associées à de la matière particulaire, lorsque les particules entrent dans la zone à faible teneur en oxygène (les particules désorbent le manganèse adsorbé, poursuivent leur sédimentation dans le minimum d'oxygène, et réadsorbent du manganèse en quittant le minimum d'oxygène).
- ii) advection - diffusion du manganèse depuis les sédiments anoxiques du talus continental.

Le programme VERTEX a permis des mesures de flux verticaux de manganèse, grâce à des pièges à particules déployés autour du minimum d'oxygène, au large du Mexique (Martin et Knauer, 1982, 1983 et 1984). Les données expérimentales indiquent clairement que du manganèse est libéré par les particules, à mesure qu'elles chutent dans le minimum d'oxygène (fig II.11). Un modèle, supposant un état stationnaire, a toutefois montré que cette source n'entrerait que pour 30 % dans la formation du maximum. Les 70 % restant auraient pour origine une simple diffusion horizontale depuis les sédiments du talus continental. L'importance du transport horizontal peut surprendre, la discussion en est ici hors de propos.

- 3) une grande stabilité des teneurs, couramment inférieures à 0,5 nmol/kg, pour toute la colonne d'eau située en dessous du minimum d'oxygène.

La présence d'émanation hydrothermales au droit des dorsales est toutefois une cause de surconcentrations locales. L'étendue de la masse d'eau affectée par une surconcentration en manganèse est limitée du fait de l'oxydation du métal et de la précipitation des oxydes formés. Klinkhammer (comm. pers. 1982) évalue à la dizaine de milles, au plus, l'étendue horizontale de la zone affectée par une injection hydrothermale à l'axe de la dorsale. De fait, sur la zone TAG (dorsale Atlantique 26°N) les résultats de deux palanquées, voisines de moins de 4 km, réalisées par lui lors de deux missions successives (été 1984, été 1985) montrent dans un cas des teneurs ne dépassant pas la nmol/kg, dans l'autre cas une anomalie atteignant 37 nmol/kg. C'est là un exemple de la faible étendue des signatures hydrothermales dues au manganèse, et du caractère "traceur de proximité" de cet élément (point détaillé chap III, section 4.21-3).

II - 3 . 2 COMPORTEMENT HYDROTHERMAL DU MANGANÈSE

La circulation hydrothermale agit, vis à vis de l'océan, comme une source de manganèse. Ce fait était envisagé depuis une vingtaine d'années, notamment pour des raisons de bilan géochimique : la somme des sources de manganèse alors connues, mise en balance avec la somme des pièges ne permettait pas d'expliquer les teneurs observées dans l'eau de mer et les sédiments. L'hypothèse d'injections de manganèse dans les fonds océaniques permettait d'équilibrer le budget de l'élément (Elderfield, 1976; Bender, Klinkhammer et Spencer, 1977). La figure II.12 présente les flux estimés, avant la découverte des premières sources hydrothermales. Un autre élément en faveur de l'existence de fluides était la présence à proximité des dorsales, présence mise en évidence par Boström, de sédiments à teneur anormalement élevée en fer et manganèse, pauvres en aluminium (Boström et al., 1966).

Des études de nature théorique (Michard, 1975a), ou expérimentale (Bischoff et al., 1975; Mottl et al., 1980; Seyfried et al., 1981) sur l'interaction eau de mer / basalte à haute température ont confirmé que la circulation hydrothermale pouvait être une source notable de manganèse.

De fait, les prélèvements de fluides hydrothermaux, sur le rift des Galapagos (Corliss et al., 1979), ou sur la dorsale Est Pacifique à 21°N (Von Damm, 1983) ou 13°N (Michard et al., 1984) ont apporté la preuve des apports hydrothermaux en manganèse.

Des concentrations en manganèse atteignant ou dépassant la millimole par litre ont été rapportées par Von Damm, à 21°N (Von Damm, 1983). De telles concentrations dépassent par un facteur supérieur à un million les teneurs océaniques environnantes. Il est probable que ces échantillons proviennent de prélèvements réalisés avec un minimum de mélange avec l'eau de mer. La majorité des échantillons analysés par Von Damm présentent une teneur entre la centaine de micromole et la millimole.

II - 3 . 3 DISPERSION DANS LA COLONNE D'EAU

La dispersion de l'élément manganèse dans la colonne d'eau nous semble n'avoir été l'objet d'études spécifiques que dans les premiers temps de l'étude de l'hydrothermalisme. Weiss a discuté (Weiss, 1977), en fonction des paramètres d'advection verticale et de précipitation, les premiers profils de manganèse disponibles (figure II.13). Les parts relatives de l'advection horizontale (courant de fond), de la précipitation des oxydes de manganèse formés et de l'advection / diffusion dans la formation des panaches n'ont pas,

MARINE MANGANESE BALANCE

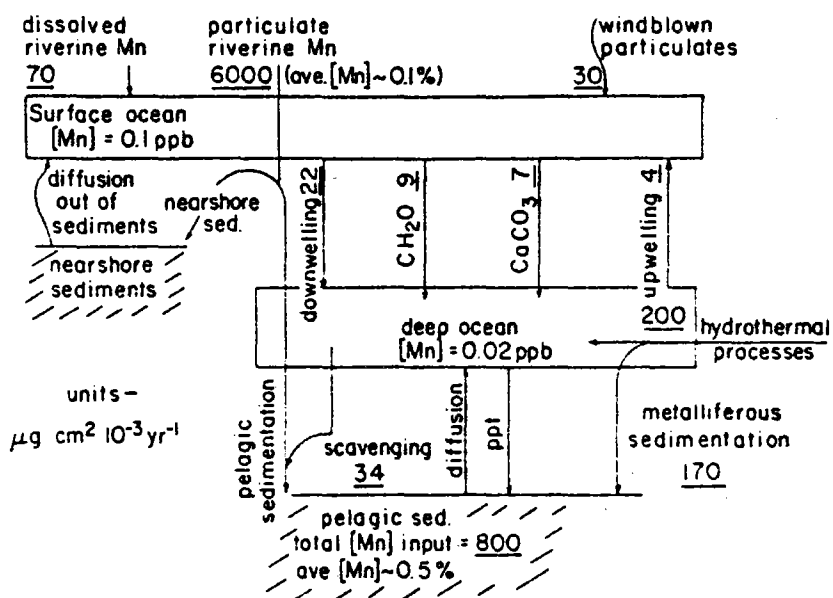


FIGURE II.12 : Budget océanique du manganèse, prenant en compte le phénomène hydrothermal (d'après Bender et al., 1977).

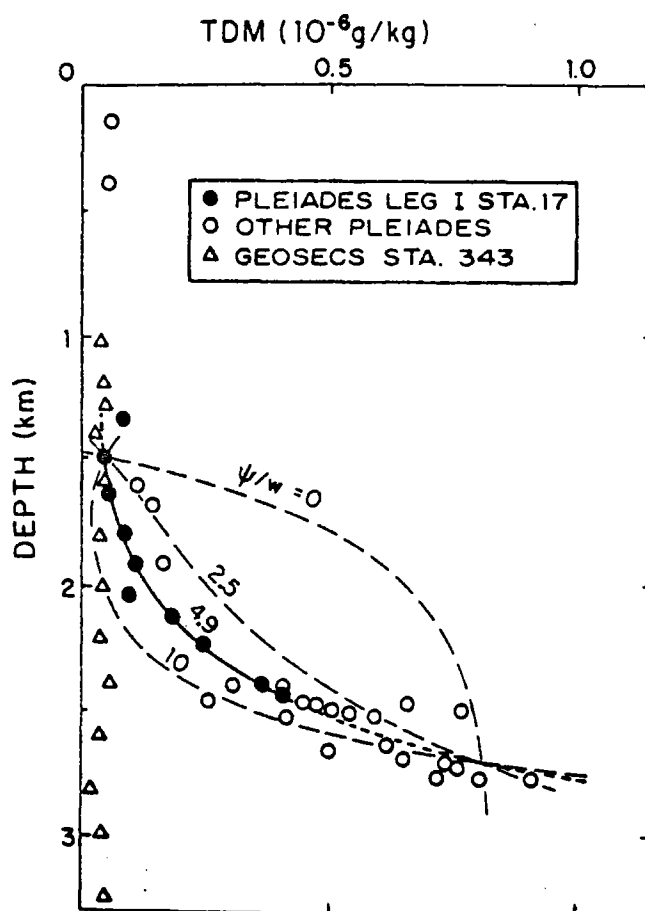


FIGURE II.13 : Profils de manganèse et comportement prévisible pour divers valeurs des paramètres de précipitation (ψ) et d'advection verticale (w).

à notre connaissance, fait l'objet d'études ultérieures. Il est vrai que l'échantillonnage direct des sources hydrothermales a permis d'effectuer des calculs de flux à partir des valeurs directement mesurées aux sources. Il n'est alors plus besoin d'approcher par une modélisation le comportement du manganèse pour remonter, connaissant la distribution dans la colonne d'eau, aux caractéristiques de la source.

*de cette chimie du manganèse: aucune conclusion n'a
vis de la conservation des échantillons, analyse? ... etc ...*

III DOSAGE DU MANGANESE POSITION DU PROBLEME

III - 1 INTRODUCTION

Un très grand nombre d'études ont été effectuées en vue de doser le manganèse dans l'eau de mer, faisant suite aux travaux de Forchammer qui, dès 1865, en rapporta la présence.

Les études menées à la fin du XIXème siècle, et dont Thomson et Wilson (1935) proposent une revue succincte, concluent à la présence de manganèse, sans toutefois fournir de résultats quantitatifs. Les premières données proviennent, au début du XXème siècle, de méthodes colorimétriques qui, par leur sensibilité, l'emportent aisément sur les méthodes potentiométriques ou de spectrographie d'émission, alors seules concurrentes. Les procédés les plus couramment utilisés comportent une oxydation du manganèse en permanganate après concentration (Thomson et Wilson, 1935) ou bien mettent à profit un composé organique coloré (Harvey, 1949).

C'est à partir des années 1960 qu'apparaissent des méthodes notablement plus sensibles, bénéficiant de la venue à maturité technologique de nouvelles techniques analytiques, et qui sont progressivement appliquées aux dosages de traces métalliques dans l'eau de mer. Il convient de citer l'activation neutronique (Rona et al., 1962), la spectrométrie d'absorption atomique, tout d'abord flamme (Fabricand et al., 1962), puis four (Kingston et al., 1978), la polarographie, directe (Davison, 1977), ou à redissolution anodique (Knox et Turner, 1980), la spectrométrie de fluorescence X (Burba et al., 1970).

L'utilisation de ces nouveaux procédés, physiques, de dosage allait de pair avec le développement de techniques chimiques amont, tout à la fois moins fastidieuses et plus performantes. Ces techniques amont ont un double objet :

- i) concentrer les traces à une teneur permettant leur détection.
- ii) séparer les traces à analyser, le plus souvent des métaux de transition, des constituants métalliques majeurs de l'eau de mer.

Ces constituants majeurs, chlorures et sulfates d'une part, alcalins et alcalino-terreux d'autre part, sont présents à des teneurs supérieures de

plusieurs ordres de grandeur à celle des traces dosées. Le tableau III.1 compare les teneurs en éléments majeurs de l'eau de mer aux valeurs de manganèse rapportées récemment pour une eau de fond. On notera que la teneur en sodium peut dépasser par un facteur un milliard (10^9) la teneur en manganèse. Cela laisse présupposer des interférences dans bon nombre de méthodes analytiques si le sodium, et les autres majeurs, ne sont pas éliminés.

III - 2 SENSIBILITE ET FIABILITE DES METHODES DE DOSAGE

III - 2 . 1 EVOLUTION TEMPORELLE

Si l'on s'intéresse à l'évolution de la sensibilité des méthodes au fil des années, on observe une variation importante dans le sens, attendu, d'un abaissement des seuils de détection (tableau III.2).

En 1935 Thompson et Wilson peuvent détecter un nanogramme de manganèse par gramme d'eau de mer (soit 1 ppb, ou encore 18 nmol/kg). En 1968 Strickland et Parson ont une limite de détection de 0,14 ng/g (2,5 nmol/kg), et plus près de nous, en 1980, Landing et Bruland atteignent 0,001 ppb (0,02 nmol/kg). La limite de détection s'est abaissée d'un facteur 1000 en moins de 50 ans.

Plus surprenante nous paraît être l'évolution des teneurs en manganèse rapportées par ces mêmes auteurs. On s'attendrait, a priori, à une stabilité de ces valeurs. Or celles-ci chutent d'un facteur 100 en moins d'un demi-siècle (tableau III.2).

L'hypothèse d'une baisse de la teneur en manganèse des océans n'est pas ici de mise, pas plus que celle qui attribuerait exclusivement ces variations à une modification du lieu de prélèvement, les eaux côtières étant, par exemple, plus riches en manganèse que les eaux océaniques, du fait des apports fluviaux, sédimentaires et anthropogéniques. Il est maintenant accepté que les valeurs les plus anciennes sont erronées et proviennent d'artefacts.

TABLEAU III.1 : Teneur en quelques espèces d'une eau de mer profonde, de salinité 35 ‰, d'après Culkin (1965) pour les éléments majeurs, Landing et Bruland (1980) pour le manganèse.

espèce	teneur (g/kg)	
Chlorure	19,35	soit environ 2 %
Na	10,76	soit environ 1 %
Sulfate	2,71	
Mg	1,29	
Ca	0,41	
K	0,39	
Mn	5 10 ⁻⁹ à 50 10 ⁻⁹	

TABLEAU III.2 : Variation de la sensibilité des méthodes de dosage du manganèse et fourchettes des valeurs rapportées (1 ng/g = 18 nmol/kg).

Auteur	Limite de détection (ng/g = ppb)	Valeurs rapportées (ng/g = ppb)
Thompson et al. 1935	1	1,1 - 10,0
Riley 1965	non précisée	0,5 - 3,0
Strickland et al. 1968	0,14	pas de valeurs
Chester et al. 1974	non précisée	0,17 - 2,00
Klinkhammer 1980b	0,003	0,02 - 0,16
Klinkhammer et al. 1980		
Bruland et al. 1983	0,001	0,01 - 0,14

III - 2 . 2 ETENDUE DES CONTAMINATIONS

Tous les stades du protocole opératoire sont susceptibles d'être affectés par des contaminations, non seulement la phase analytique proprement dite, mais aussi

- 1) le prélèvement,
- 2) les opérations de conditionnement,
- 3) la phase de conservation et de transport.

L'intensité de ces contaminations peut aisément dépasser d'un ou plusieurs ordres de grandeur la valeur intrinsèque en manganèse de l'échantillon. Dans ce cas, le résultat analytique final sera fonction de l'état de propreté des opérations successives et n'aura que peu de rapport avec la teneur de l'échantillon lui même. L'interprétation géochimique d'un tel résultat est évidemment vaine.

Le phénomène est général et ne se limite pas au manganèse. Il est particulièrement marqué pour certains métaux (Pb, Fe, Mn, Zn notamment), dont les propriétés chimiques et l'usage industriel soutenu facilitent la dispersion au point de leur donner un caractère ubiquiste.

Le travail de Patterson et coauteurs sur l'évaluation et le contrôle des sources de contamination dans le cas du plomb, travail réalisé dès 1974, a valeur de modèle.

III - 2 . 3 QUALITE DE TRAVAUX RECENTS

Pour l'ensemble des traces métalliques en milieu océanique, les valeurs jugées raisonnablement fiables, et géochimiquement significatives, sont pour la plupart postérieures à 1978. Elles sont le plus souvent le fait d'un nombre réduit d'équipes, disposant d'un appareillage sophistiqué, maîtrisant des techniques chimiques performantes et à faible contamination. On trouvera dans le tableau III.3 une très récente revue de la teneur océanique des éléments (d'après Quinby-Hunt et Turekian, 1983). L'année des publications référencées, car jugées fiables, nous semble tout autant digne d'intérêt que les valeurs rapportées.

Pour ce qui a trait au manganèse, les travaux de deux équipes, toutes deux américaines, nous semblent dignes d'intérêt, tant par l'abondance des mesures réalisées que la qualité du processus analytique.

Tout d'abord l'équipe de l'Université de Rhode Island, Kingston qui, dans le cadre d'une étude sur le manganèse dans le Pacifique Est sera la première à

mettre en évidence les anomalies induites dans la colonne d'eau par un système hydrothermal (Klinkhammer, Bender et Weiss, 1977, rift des Galapagos).

Leur travaux ultérieurs ont porté principalement sur la distribution du manganèse dans le Pacifique, notamment la ride Est Pacifique, hydrothermalement active (Bender et al. 1977; Klinkhammer et Bender, 1980; Klinkhammer et Bender, 1981).

Les travaux de la seconde équipe, californienne, attachée à l'Université de Santa Cruz portent aussi sur la distribution du manganèse dans la colonne d'eau, dans le Pacifique (Landing et Bruland, 1980), ou dans l'Atlantique, en relation avec d'autres traces métalliques (Bruland et Franks, 1983).

Notre jugement quant à la fiabilité des valeurs rapportées par ces deux équipes est motivé par la convergence de deux types d'arguments : des arguments techniques, et des arguments géochimiques.

III - 2 . 31 Arguments Techniques

Dans la publication consacrée à la seule description de sa méthode analytique, Klinkhammer (1980) précise :

- 1) la teneur en manganèse de chacun des réactifs
- 2) la quantité de manganèse maximale pouvant être apportée par le contact de l'échantillon avec son flacon entre le prélèvement sur le terrain et l'analyse au laboratoire
- 3) le rendement, mesuré par radio-traceur, des étapes de concentration.

Cette dernière valeur est capitale. Associée aux deux précédentes elle permet d'établir le budget analytique du manganèse en dressant avec précision le bilan du manganèse

- i) effectivement présent dans l'échantillon prélevé
- ii) apporté lors du traitement, transport, stockage de l'échantillon

Il est alors possible, connaissant la quantité de manganèse détectée, après concentration, par absorption atomique four, de remonter à la teneur en manganèse de l'échantillon d'eau de mer analysé.

Certains analystes n'effectuent pas ce budget analytique et se contentent de soustraire un "blanc de mesure" ou "blanc analytique", défini comme la quantité de manganèse présente à la fin du processus de concentration, lorsque celui-ci est effectué sur un échantillon censé ne pas contenir de manganèse (échantillon parfois simulé par une eau distillée ultra-pure). Une telle approche fournit un résultat analytique erroné : le rendement des étapes de concentration est inférieur à l'unité (voir notamment Klinkhammer 1980), mais cette perte de manganèse est masquée par l'apport extérieur dû aux contaminations.

On garde en mémoire l'article tonique, sain, et remarquablement argumenté de Patterson et al. (1974) qui ont montré, dans le cas précis de leur méthode de dosage du plomb en eau de mer, que la non prise en compte d'un rendement de 90 % pour le calcul du blanc entraînait une erreur de plus qu'un facteur deux entre la teneur réelle de l'échantillon et la teneur calculée en soustrayant simplement le "blanc de mesure".

Klinkhammer (1980), tout comme Landing et Bruland (1980) mentionnent le rendement de chacune de leurs étapes de chimie préparative et intègrent ces données au calcul de la concentration des échantillons.

III - 2 . 32 Arguments Géochimiques

L'existence de corrélations ayant une signification géochimique, entre les teneurs de certaines traces métalliques et celles de paramètres plus classiques, réputés mieux mesurés, est l'argument majeur en faveur de la qualité des mesures de traces de la dernière décennie.

Dans sa récente revue sur les traces métalliques, Bruland (1983) parle de saut quantique dans notre connaissance lorsqu'il compare les données dont il dispose sur la distribution des éléments traces océaniques, à celles accessibles à Brewer, huit ans seulement auparavant (Brewer, 1975), et figurant dans la même série, bien documentée, " Chemical Oceanography ".

Moins de vingt ans auparavant, en 1965, dans sa somme sur la chimie analytique de l'eau de mer, Riley exprimait une opinion répandue en qualifiant d'erratique la distribution océanique du manganèse. Toute interprétation géochimique des profils obtenus était alors exclue.

En 1975, Brewer, dans sa synthèse, ne peut encore tirer que peu de conclusions sur la distribution des traces métalliques ou leur comportement géochimique.

En 1983, Bruland, dans sa revue sur les traces métalliques, peut enfin relier la distribution des traces océaniques aux grands cycles bio- et géochimiques dont l'océan est le siège. La similitude des profils de traces avec les profils de nutriments, similitude océanographiquement justifiée, est nettement visible (figure III.1). Elle témoigne de la bonne maîtrise des procédés d'analyse de traces, lorsqu'on sait que la précision sur le dosage des nutriments est couramment meilleure que 1% .

Le manganèse n'échappe pas à cette corrélation avec des éléments majeurs de l'eau de mer, éléments mesurés avec fiabilité, ou avec d'autres traces réputées bien mesurées, notamment certains gaz (figure III.2).

Atomic Number	Element	Species	Surface Concentration (Sample Depth)	Deep Water Concentration (Sample Depth)	Predicted Mean Water Concentration	Profile Available	References
24	Chromium	Cr(tot)	268 ng/kg (0 m)	296 ng/kg (1000 m)	330 ng/kg (Si) 330 ng/kg (Si, PO ₄) 350 ng/kg (Si, NO ₃)	x	Cranston [1979]
25	Manganese	Dissolved Mn	34 ng/kg (<1 m)	38 ng/kg (985 m)	10 ng/kg	x	Landing and Bruland [1980]
26	Iron		8 ng/kg (0 m)	45 ng/kg	40 ng/kg	x	Gordon et al. [1982]
27	Cobalt		7 ng/kg (0.2 m)	2 ng/kg (980 m)	2 ng/kg	x	Knauer et al. [1982]
28	Nickel		146 ng/kg (0 m)	566 ng/kg (985 m)	480 ng/kg	x	Bruland [1980]
29	Copper		34 ng/kg (0 m)	130 ng/kg (985 m)	120 ng/kg	x	Bruland [1980]
30	Zinc		6-7 ng/kg (0 m)	438 ng/kg (985 m)	390 ng/kg	x	Bruland [1980]

TABLEAU III.3 : Teneur océanique de certains éléments (d'après Quinby-Hunt et Turekian).

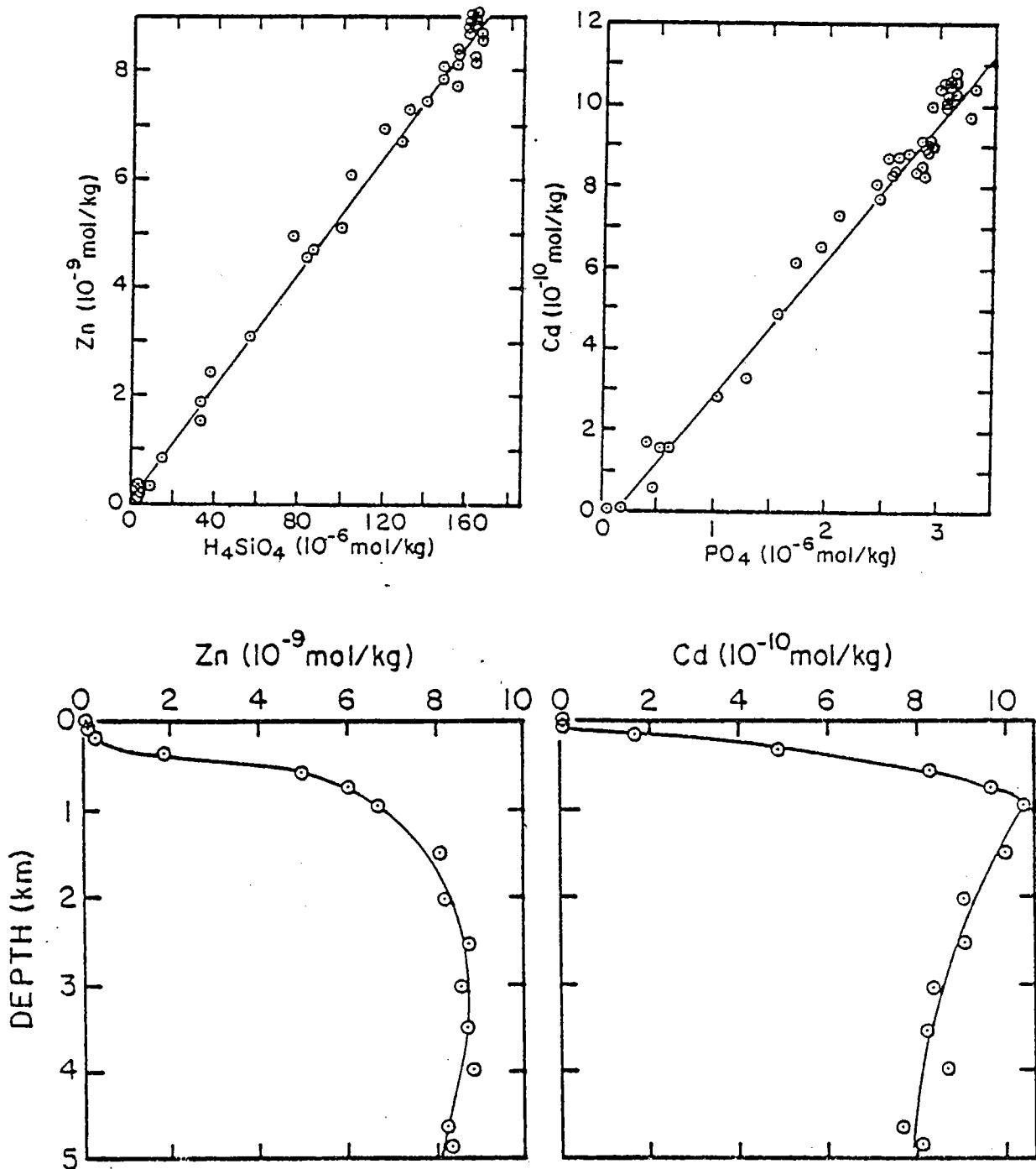


FIGURE III.1 : Corrélation de profils de traces métalliques avec des profils de nutriments (d'après Broecker et al., 1982).

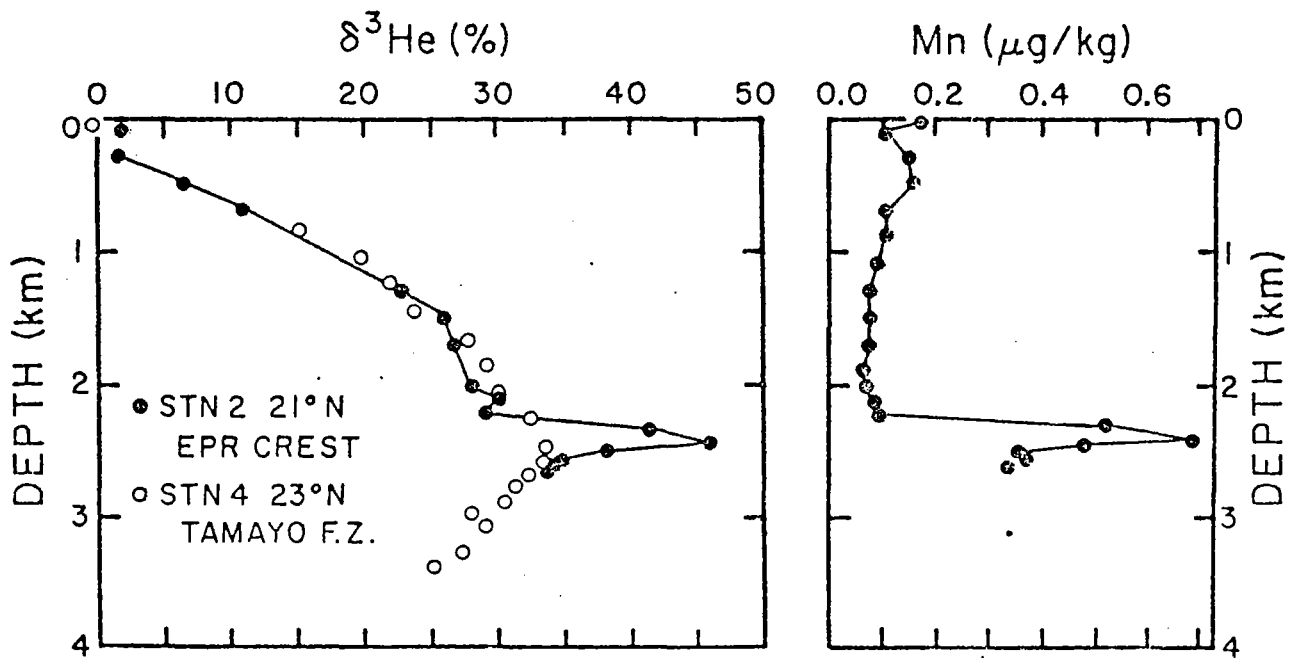


FIGURE III.2 : Corrélation entre teneur en manganèse et rapport isotopique d'hélium (D'après Broecker et al., 1982)

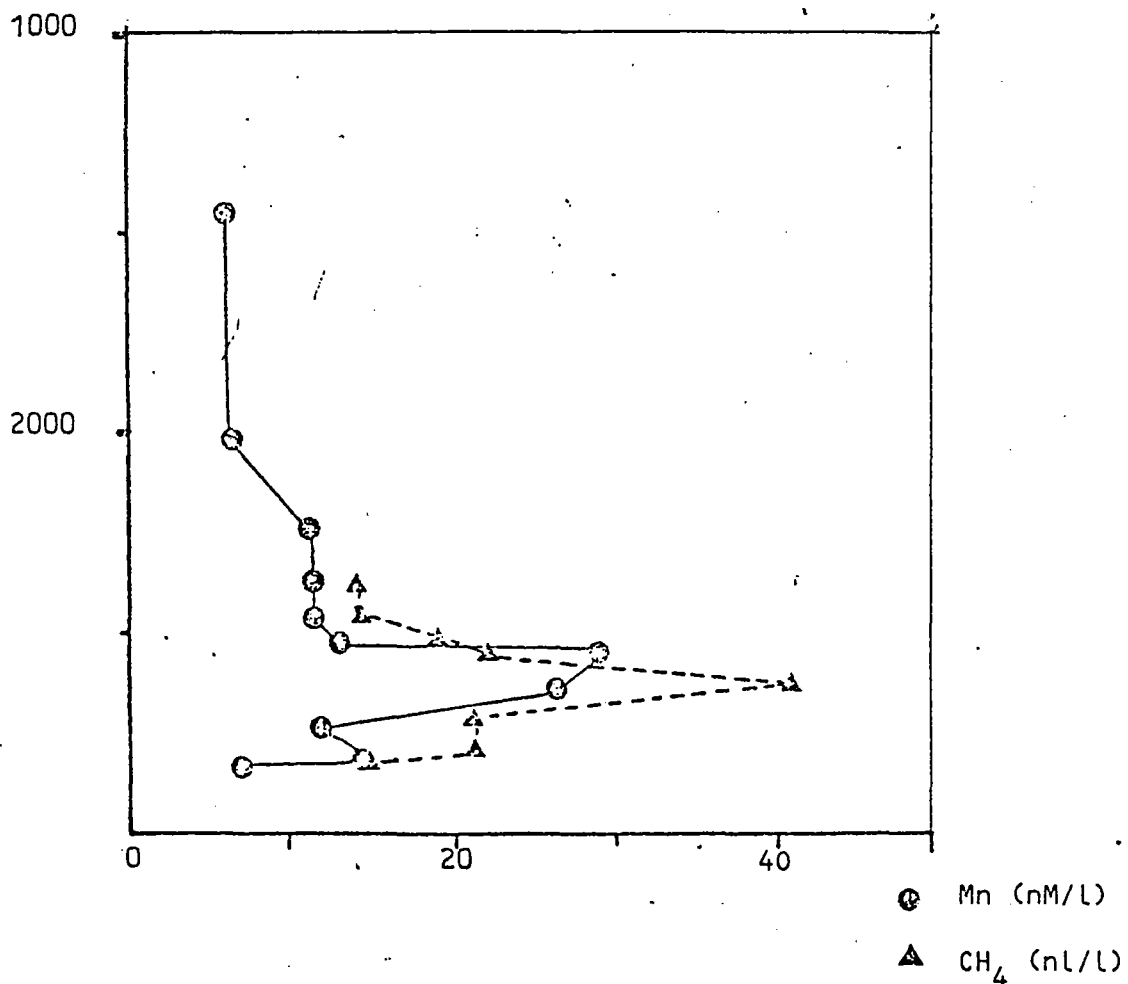


FIGURE III.3 : Corrélation entre teneur en manganèse et teneur en méthane. (ride du Pacifique Est, 12° 46'N, deux milles à l'est de l'axe, J.-L. CHARLOU, mission Cyatherm)

III - 3 VARIETE DES METHODES DE DOSAGE

III - 3.1 ABSENCE DE METHODE DE REFERENCE

Il nous semble important de constater, avant tout examen de méthode, qu'il n'existe pas actuellement de consensus sur un protocole analytique pour le dosage du manganèse en eau de mer. L'analyste ou le chimiste océanographe confronté à cette tâche ne dispose donc pas d'une méthode " de référence ", couramment utilisée par l'ensemble de la communauté océanographique. Cela, à l'inverse de ce qui est la règle pour de nombreuses espèces intéressant l'océanographie, par exemple l'oxygène ou les silicates. Le premier appelant une méthode de Winkler, les seconds étant dosés par colorimétrie du silicomolybdate. (Strickland et Parson, 1968a; Treguer et le Corre, 1975; Grasshof, 1976; Aminot et Chaussepied, 1983).

Les méthodes permettant la détermination du manganèse en eau de mer proviennent d'articles récents (moins de 10 ans), et non de traités océanographiques comme ceux que nous venons de mentionner.

Une explication, outre les difficultés propres à l'analyse des traces, provient de choix techniques. Le désir légitime des océanographes de disposer d'outils opérationnels à la mer les a conduits à développer des méthodes qui, dans leur quasi totalité, sont colorimétriques. De telle méthodes permettent le dosage d'espèces présentes à des teneurs de l'ordre de la millimole, voire de la micromole par kilogramme. Mais des raisons physiques détaillées plus loin, section IV-2.3, interdisent, dans le cas général, à ces méthodes directes de prétendre à une plus grande sensibilité.

En eau de mer, une méthode colorimétrique, décrite par Strickland et Parson (1968b), abaisse quelque peu cette limite pour Mn, sans toutefois permettre l'analyse des plus basses concentrations de manganèse présentes en milieu océanique.

Les auteurs présentent leur méthode comme capable de détecter le manganèse à la teneur de 2,5 nanomole par kilogramme d'eau de mer. Pour qui connaît la qualité du manuel, notamment la précision des modes opératoires, la prudence manifestée par les auteurs en introduisant la méthode au leuco vert malachite est révélatrice (Strickland et Parson, 1968b) :

*- l'analyse ne doit
pas se faire sur le bord*

" The application of the method to seawater presents a few difficulties as even this extraordinarily sensitive method (probably the most sensitive colorimetric method known) has to be used close to its limit of detection. (...) The following method measures those forms of the element brought into solution at pH 4 and probably gives a fair measure of the biologically active manganese. "

Notons que cette méthode, utilisée à bord par Boulègue, puis diverses équipes françaises, a permis d'assurer, dès 1980, la prospection en temps réel de zones hydrothermales (Searise 1980, mission américaine à bord du Thomas Thomson 1980, Clipperton 1981, Cyatherm 1982, MD 37 1983, Geocyarise 1984, mission soviétique à bord du Akademik Boris Petrov 1985, Seapso 1985).

Les teneurs hors panache restent inaccessibles à la méthode, ainsi que les anomalies de faible amplitude, telles celles mises en évidence par Klinkhammer en Atlantique sur la zone TAG (Klinkhammer, Rona et al., 1985).

III - 3. 2 EVOLUTION DES PROCEDES

La diversité des méthodes d'analyse du manganèse s'exerce non seulement entre les équipes, nous n'en ferons pas l'énumération, mais aussi à l'intérieur d'une même équipe, au cours du temps.

Un même chercheur a pu ainsi traquer le manganèse océanique par trois méthodes successives, en moins de dix ans.

- en 1976, Graham, Bender et Klinkhammer publient des valeurs côtières et estuariennes obtenues par activation neutronique.
- un an plus tard (Bender, Klinkhammer et Spencer 1977), l'équipe utilise concouramment activation neutronique et absorption atomique. Pour cette seconde méthode, leur protocole comporte la détermination élégante d'un rendement par ajout dosé du radiotracteur Mn-54. Les publications ultérieures (Klinkhammer 1977, Klinkhammer 1980a et 1980b, Klinkhammer et Bender 1981, Klinkhammer et al. 1983) font mention de cette méthode d'absorption atomique.
- en 1984, Klinkhammer (communication personnelle) envisage de s'affranchir de l'ajout dosé de Mn-54 et d'utiliser un spectrophotomètre d'absorption atomique, nouvellement commercialisé, opérationnel en mer. Klinkhammer, Rona et coauteurs (1985) rapporteront les premiers panaches de manganèse observés sur la rive médio-Atlantique.

Les résultats ont pu être obtenus en mer, par absorption atomique, avec une limite de détection de 0,05 nmol / kg, inférieure d'un facteur 4 aux valeurs actuellement reconnues pour la teneur océanique de cet élément (0,2 nmol / kg).

A notre connaissance, aucune mission océanographique n'avait auparavant disposé, à bord, d'une telle puissance analytique pour la détermination du manganèse.

Le lecteur familier des aspects technologiques aura remarqué, dans cet exemple, que l'évolution analytique n'a pas pour objectif d'abaisser une limite de détection - l'activation neutronique est sur ce point performante - mais de réduire la complexité matérielle et la dépendance vis à vis des moyens lourds. Le passage d'une pile à neutrons à un spectrophotomètre portable l'illustre.

III - 3.3 FILIATION GEOCHIMIQUE, FILIATION ANALYTIQUE

Nuançons maintenant l'opinion relative à la grande diversité des protocoles analytiques. On remarque que les publications relèvent de deux filiations distinctes :

* D'une part les équipes " géochimiques ", qui utilisent régulièrement une méthode dont elles ont assuré la mise au point. Au fil des missions, leur objectif est l'acquisition de données et leur interprétation en termes géochimiques, l'analyse proprement dite n'étant qu'un moyen. On citera les noms de Landing et Bruland, Bender et Klinkhammer, Martin et Knauer.

Ces équipes, envers lesquelles nous sommes redevables de la plus grande partie des données actuelles sur le manganèse océanique, utilisent toutes l'absorption atomique four, après préconcentration.

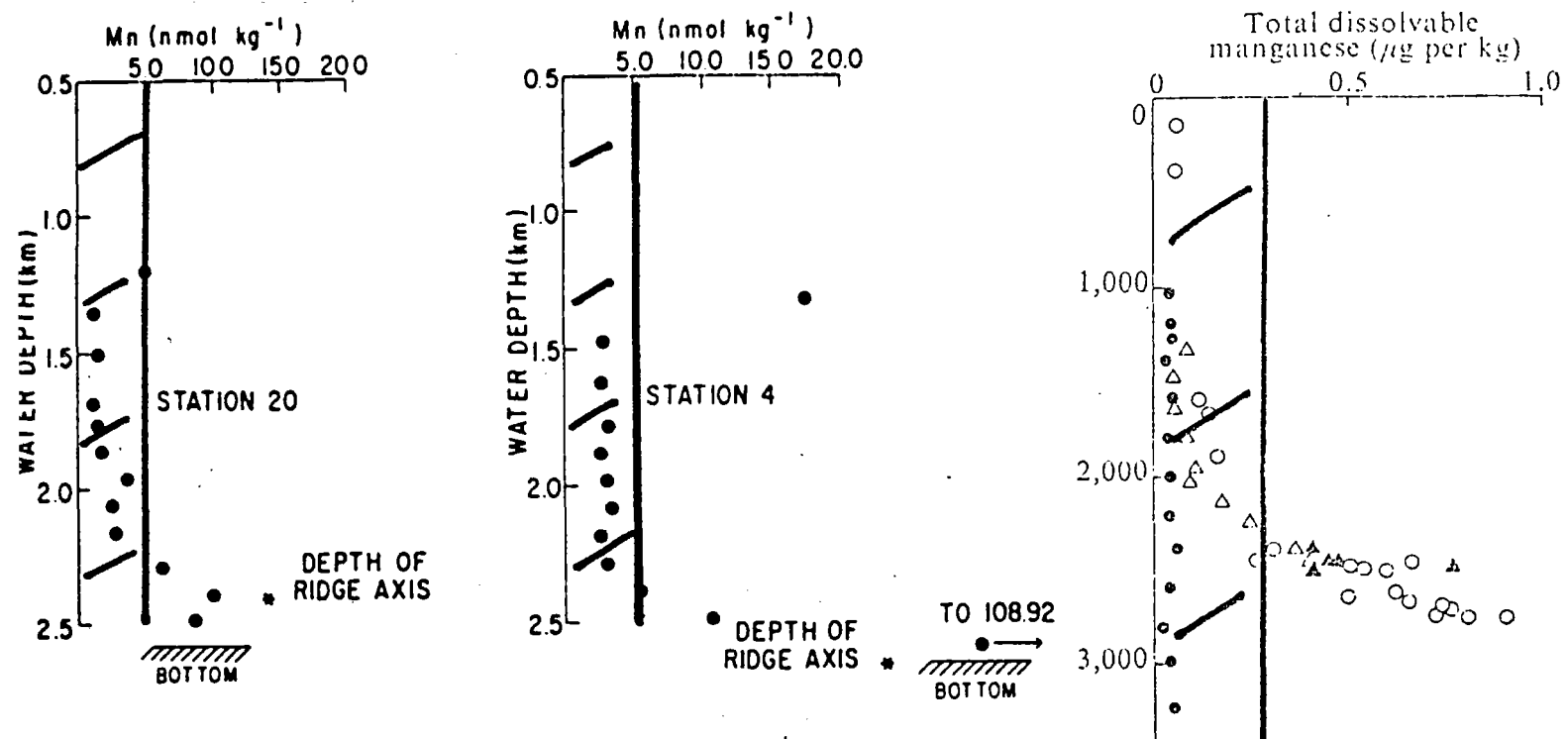
Or, à des degrés divers, elles ont participé au programme GEOSECS (Geochemical Ocean Section Study), vaste programme international qui, de 1969 à 1974 sillonna les océans, accumulant des données chimiques précises et fiables, qui ont valeur de référence pour les océanographes (Edmond, 1980; Campbell, 1983)

Il est possible que les intercalibrations préliminaires aient amené, de fait, une standardisation en faveur de l'absorption atomique, bon compromis alors pour la sensibilité, la facilité d'emploi, et la maturité technologique.

L'étape de préconcentration reste spécifique à chaque équipe.

* D'autre part, dans les années 1980, on observe la publication de méthodes originales faisant appel à d'autres modes de détection que l'absorption atomique. Citons la résonance paramagnétique électronique (RPE), (Carpenter, 1983), la polarographie (Knox et Turner, 1982; O'Halloran, 1982; Eskilsson et Turner, 1984), la fluorescence X sous incidence rasante (Prange et al. 1985).

Ces publications sont le fait " d'analystes ", qui possèdent une excellente pratique de leur méthode, et l'appliquent progressivement à des échantillons océaniques, en s'efforçant d'en rendre les performances comparables à celles des méthodes d'absorption atomique établies. On notera qu'avec la polarographie ou la RPE des informations supplémentaires sur la spéciation du manganèse peuvent être obtenues.



↑ FIGURE III.4 : Effet d'une limitation à 2 - 5 nmol/kg de la limite de détection en manganèse sur des profils d'anomalies (d'après Jones et al., 1981).

↑ FIGURE III.5 : Effet d'une limitation à 2 - 5 nmol/kg de la limite de détection en manganèse sur un profil hors anomalies et un profil présentant une anomalie hydrothermale (d'après Klinkhammer, 1977).

III - 4 CAHIER DES CHARGES

III - 4. 1 INTEGRATION A UNE MISSION D'EXPLORATION

Des trois traceurs pertinents pour le dépistage des panaches hydrothermaux - rapport isotopique d'hélium, méthane, manganèse -, le manganèse a le premier pu être mesuré en mer, avec succès, lors d'une campagne prospective, la mission Searise en 1980 (Boulègue, Michard et Charlou, 1980; Boulègue et Hamelin, 1983). En 1980, méthane et rapport isotopique d'hélium étaient déterminés, une fois la mission achevée, dans des laboratoires à terre.

Cet état de choses s'explique par le fait que l'opération analytique du dosage de manganèse présentait, elle, le double avantage d'avoir pu

- 1) s'intégrer aux contraintes d'une campagne d'exploration / reconnaissance.
- 2) surmonter les difficultés inhérentes à toute utilisation à la mer d'une méthode opérationnelle à terre.

On sait que, depuis 1980, le méthane a acquis droit de cité dans le club des traceurs " temps réel ". Sa détermination en mer a récemment été rapportée par plusieurs auteurs (Kim, 1983; Charlou et al., 1986). Il reste que les contraintes imposées a priori à tout procédé analytique candidat à la prospection en mer d'une activité hydrothermale demeurent immuables.

Au commencement de ce travail, courant 1981, nous établissions notre cahier des charges et recherchions une méthode capable de doser le manganèse

- 1) présent dans la panache hydrothermal
- 2) à bord
- 3) en temps réel
- 4) en acceptant un nombre élevé d'échantillons.

Ces quatre points méritent d'être détaillés.

III - 4. 2 DETAIL DES CONTRAINTES

III - 4. 21 Dans le Panache

III - 4. 21-1 limite de détection requise

Le panache hydrothermal comprend l'ensemble des points de la colonne d'eau ayant une teneur en traceur supérieure à la teneur moyenne d'une eau océanique profonde.

Vouloir doser le manganèse dans ce panache impose une première contrainte sur la performance de la méthode de mesure. Celle-ci doit, a priori, posséder une limite de détection inférieure, ou au pire égale, à la teneur océanique profonde en manganèse. Cette dernière est maintenant mieux connue, dans l'Océan Pacifique, suite aux travaux de deux équipes. Landing et Bruland (1980) l'évaluent à 0,2 nmol/kg tandis que Klinkhammer et Bender, la même année, rapportent 0,4 nmol/kg, mais, au vu des travaux de l'équipe Landing, retiennent la possibilité que leur propre valeur - plus élevée - résulte en partie de contaminations non maîtrisées.

Il reste que 0,2 ou 0,4 nmol/kg sont des limites de détection sévères pour une analyse, à plus forte raison une analyse en mer.

Notons que les premières campagnes françaises dans le Pacifique Nord Est (Searise, Clipperton, Cyatherm) ont employé une méthode dont la limite de détection se situe un ordre de grandeur au dessus de ces valeurs de fond: la méthode au leuco vert malachite, dont la limite de détection n'est que de 2,5 nmol/kg.

Bien qu'elle ne puisse détecter les teneurs de fond, la méthode a permis la découverte d'anomalies de manganèse. Point notable, ces anomalies étaient bien corrélées avec celles obtenues par d'autres traceurs, notamment le méthane, qui était alors déterminé à terre, avec une limite de détection de 3 nl/l, meilleure que les valeurs de fond hors panache (5 - 6 nl / l dans le Pacifique Est).

La figure III.3 présente les profils manganèse et méthane obtenus sur une des stations hydrologiques de la mission Cyatherm (1982) et illustre cette corrélation. Le cas est loin d'être isolé et de telles corrélations sont observables sur un grand nombre de profils des missions Clipperton et Cyatherm (Charlou, données non publiées).

Ne nous étonnons pas qu'une méthode aux performances modestes, ne détectant le manganèse que s'il est présent à des teneurs dépassant 10 fois les valeurs de fond, puisse être utilisée concurremment à une méthode analysant un autre traceur, le méthane, jusqu'aux plus basses teneurs océaniques. Les panaches Mn observés présentent en effet des anomalies atteignant couramment 10 - 15 nmol/kg, soit 50 fois la concentration hors panache.

Ce fait d'importance était déjà observable sur les profils disponibles au début de notre étude, en 1981, profils obtenus rappelons-le à terre, après les campagnes. Mentionnons le rift des Galapagos (Klinkhammer et al. 1977), la dorsale Est Pacifique (notamment Klinkhammer 1980), et la dorsale Juan de Fuca (Jones et al. 1981).

Les données expérimentales obtenues par ces auteurs nous ont amené à reformuler à la hausse la limite de détection draconienne de 0,2 - 0,4 nmol/kg que la logique nous imposait plus haut. Il nous est apparu, en étudiant les profils des publications citées ci-dessus, qu'une limite de détection un ordre de grandeur supérieure (soit 2 à 5 nmol/kg) aurait permis, pour la totalité des profils disponibles, la détection effective des anomalies présentes.

III - 4. 21-2 étude de cas

Les figures III.4 et III.5 présentent les profils obtenus sur la dorsale Juan de Fuca par Jones (1981) et sur le rift des Galapagos par Klinkhammer (1977), avec en surcharge la fourchette des limites de détection que nous jugeons acceptables, pour une action à la mer.

Malgré le masquage des faibles écarts aux valeurs de fond, on observe que les anomalies restent détectables sur, au minimum, 250 mètres de profondeur. Cela correspond à plusieurs bouteilles de prélèvement dans le cas des palanquées d'eau de fond que nous effectuons. Sur de tels panaches, de type "exponentiel", qui comportent des anomalies atteignant 10 - 15 nmol/kg, l'utilisation d'une méthode ayant une limite de détection de 2 - 5 nmol/kg, permet la détection des anomalies. Il n'y a pas, dans ce cas, risque de faux négatif.

III - 4. 21-3 détection des faibles anomalies

Avec une méthode de limite de détection 2 - 5 nmol/kg, les anomalies les plus faibles seront néanmoins masquées. De telles anomalies sont susceptibles d'être rencontrées :

- 1) dans le cas "d'artefact" d'échantillonnage, par exemple:
 - prélèvement en amont d'un courant de fond rabattant le panache
 - prélèvement nettement hors axe, notamment dans le cas

d'incertitudes sur la position exacte de l'axe. Cela peut être le cas pour un premier passage, lorsqu'on ne dispose pas d'une carte bathymétrique de la zone ou que le positionnement n'est pas établi avec certitude.

- 2) dans le cas où l'activité hydrothermale est moins intense, ou plus dispersée que dans les sites observés jusqu'à présent dans le Pacifique

Nous connaissons un exemple de faibles anomalies de manganèse, observées par une méthode sensible, de limite de détection 0,05 nmol/kg, qui n'auraient pas été détectées par notre méthode.

A la suite de la mission américaine de l'été 1984 sur la ride médio-Atlantique, entre 26°N (zone TAG) et 11°N, Klinkhammer, Rona et coauteurs (1985) rapportent des anomalies Mn de faible amplitude, qu'ils interprètent comme étant d'origine hydrothermale.

Les teneurs en manganèse total soluble sont toutes inférieures à 3 nmol/kg. De plus, sur les 16 stations effectuées, la teneur en manganèse ne dépasse 2 nmol/kg qu'en quelques points de 4 stations. Il est clair que sur ces palanquées une méthode de limite de détection égale ou supérieure à 3 nmol/kg n'aurait pas détecté d'anomalies.

On notera toutefois que les auteurs de l'article, discutant la faible amplitude des anomalies Mn observées, concluent qu'il s'agit là plus d'un artefact de la stratégie d'échantillonnage que d'une activité hydrothermale intrinsèquement plus faible. Ces conclusions laissent la porte ouverte à la détection de panaches présentant des anomalies de plus grande intensité.

Une mission ultérieure sur la zone TAG (26°N), l'été suivant, permettra à la même équipe :

- 1) de décrire les premiers fumeurs noirs observés sur une dorsale à faible taux d'expansion (Rona, 1985).
- 2) d'observer, dans la colonne d'eau, des concentrations en manganèse atteignant 37 nmol/kg (Klinkhammer et al. 1985).

De telles concentrations sont aisément détectables par notre méthode.

Il nous semble intéressant de noter qu'entre la position de l'anomalie 37 nmol/kg, observée en été 1985, et celle de l'anomalie d'environ 1 nmol/kg, détectée un an plus tôt, la distance est de seulement quatre kilomètres (Klinkhammer et al., 1985). On voit l'importance d'un positionnement précis par rapport aux sources, et non seulement par rapport à l'axe de la dorsale,

vaste problème dans une mission de reconnaissance, lorsque l'existence même des sources, à plus forte raison leur localisation, est hypothétique. Dans le cas des dorsales lentes, qui présentent une vallée axiale dépassant bien souvent quatre kilomètres de large, on voit que le positionnement à l'intérieur de cette vallée est loin d'être indifférent.

III - 4. 22 En Mer

Le travail analytique en mer est loin d'être une simple translation de son homologue réalisé dans un laboratoire à terre.

L'exigüité et l'emploi, hélas fréquent, de locaux indifférenciés en guise de laboratoire, sont avec les mouvements du navire la contrainte principale s'exerçant sur toute activité analytique embarquée. Les mouvements du navire peuvent rendre irréalisables des opérations chimiques élémentaires, ou interdire le fonctionnement d'appareils couramment utilisés à terre. Ils peuvent obliger l'analyste à repenser son protocole analytique.

A titre d'exemple, on sait que la pesée est réalisable sur de faibles masses, avec une balance à plateaux immobilisés comme la balance électromagnétique (Boucher et al. 1974). En outre, tel spectrophotomètre d'absorption atomique flamme, performant au laboratoire, s'est révélé inutilisable en mer (Charlou, 1981, communication personnelle).

Ces raisons ont amené les océanographes à développer des méthodes d'analyse simples et robustes, dont l'absence de complexité est gage de bon fonctionnement. Les analyseurs à flux continu (type Technicon) effectuant automatiquement la colorimétrie des nutriments en sont un exemple. L'analyste joue alors un rôle de surveillance plus que d'opérateur et son attention n'est pas sollicitée en permanence. Le point est judicieux, on sait que la mer ne provoque pas des défaillances chez les seules machines.

III - 4. 23 En Temps RéelIII - 4. 23-1 durée de l'analyse

La durée de l'analyse, c'est à dire le temps nécessaire à l'obtention du résultat chiffré à partir d'un échantillon, est, pour le laboratoire à terre un paramètre de faible importance. Il est rare en effet que l'obtention de résultats analytiques en traces métalliques présente, à terre, un caractère d'urgence. La durée de l'analyse est, de toute manière, valeur négligeable devant la durée d'indisponibilité de l'échantillon, somme de la durée de la mission, du temps de transport au laboratoire, et du temps de stockage en laboratoire en attendant l'insertion dans le plan de travail de ce dernier. De fait la durée totale d'une analyse n'est qu'exceptionnellement mentionnée dans les publications.

Il en va tout autrement en mer, dans le cas qui nous intéresse, celui d'une reconnaissance de l'activité hydrothermale.

III - 4. 23-2 objectif scientifique et contraintes économiques

En campagne prospective, le problème se posant au responsable de mission revient à identifier des portions de dorsale hydrothermalement actives. Soit pour dresser une simple " cartographie hydrothermale " des zones présentant des anomalies de la masse d'eau, soit pour réaliser, dans la foulée, une étude plus poussée comportant dragages, prises de vues par engin remorqué, pose de pièges à particules, voire étude de détail par submersible... La fonction de l'analyste est de fournir rapidement des moyens d'estimation de l'activité éventuelle, en produisant les profils de un ou plusieurs traceurs hydrothermaux, les anomalies observées pouvant guider l'orientation de la mission.

La méthode au leuco vert malachite, décrite par Strickland et al. (1968b) et utilisée à l'instigation de Boulègue dans les campagnes françaises dès 1980 présente l'inconvénient d'une durée élevée, 6 heures étant nécessaires pour obtenir les résultats d'une palanquée.

Des impératifs économiques rendent difficilement acceptable une telle attente. Grasshoff (1983) évalue à 600 \$US le coût horaire de fonctionnement d'un navire océanographique de 2000 tonnes, coût excluant l'équipe scientifique.

Rester sur zone après la palanquée et lancer une exploration plus fine, dragage ou instrument abyssal remorqué, est d'un rendement aléatoire, notamment si l'hydrologie ne révèle pas d'activité hydrothermale.

On peut discuter

Abandonner la zone, quitte à y revenir si entre temps l'analyse révèle des anomalies, grèvera le budget temps de la durée du trajet de retour sur zone et du temps nécessaire au repositionnement.

Un ordre de grandeur acceptable pour le temps d'analyse d'une palanquée était évalué à une heure, en 1981 (Bougault, communication personnelle).

III - 4. 23-3 gestion du temps total : palanquée + conditionnement + analyse

Un dernier point concernant le budget temps est à mentionner :

L'analyse est consommatrice de temps tout comme l'étape antérieure de conditionnement des échantillons, c'est à dire leur transfert depuis la bouteille ou l'engin utilisé pour le prélèvement, jusqu'à un flaconnage spécifique à chaque paramètre à analyser (He, méthane, oxygène, traces, nutriments).

D'une part ce conditionnement n'est réalisé qu'une fois la palanquée achevée, ce sont en effet les mêmes opérateurs qui assurent souvent palanquée et conditionnement.

D'autre part il existe, lors du conditionnement, un ordre de préséance, mentionné plus haut, qui privilégie les paramètres les plus labiles. En premier lieu les gaz, qui se rééquilibrent avec l'atmosphère dès le début du conditionnement, rééquilibrage favorisé par l'augmentation de température que subissent les échantillons une fois prélevés.

Sans contester le moins du monde le bien fondé de cette hiérarchie, nous nous bornerons à remarquer que les trois premiers paramètres sont ceux dont le prélèvement requiert le plus de temps, et que deux d'entre eux ne peuvent apporter à bord d'information sur d'éventuelles anomalies hydrothermales dans la masse d'eau. L'oxygène dissous n'est pas un traceur hydrothermal, et le rapport isotopique d'hélium ne fait l'objet que d'une analyse à terre.

Selon notre expérience, le conditionnement pour les traces est réalisable de une à deux heures après la fin de la palanquée. Le délai peut être supérieur quand le faible nombre d'opérateurs oblige une même personne à effectuer les conditionnements de plusieurs paramètres.

III - 4. 24 Nombre élevé d'échantillons

Il est capital, dans des missions de prospection / reconnaissance que l'opération analytique puisse traiter la totalité des échantillons prélevés et ne constitue pas, dans la chaîne prélèvement - analyse - interprétation géochimique, une étape limitante. Fixons les ordres de grandeur par une étude de cas. On peut envisager de réaliser en 24 heures :

- 2 palanquées de quinze bouteilles, fournissant 30 échantillons
- un trait d'engin remorqué, à trois niveaux de prélèvement, 10 bouteilles par niveau, soit 30 échantillons

Un chimiste, travaillant huit heures à l'analyse de ces 60 échantillons ne pourra consacrer que huit minutes à chaque échantillon, durée brève pouvant être gérée de deux manières :

- 1) L'analyse, au sens large, d'un échantillon peut être réalisée en huit minutes. Le cas paraît utopique.
- 2) La durée d'une analyse dépasse ces huit minutes, mais globalement, l'organisation du passage des échantillons dans le processus analytique permet de traiter x échantillons en moins que x fois 8 minutes.

C'est le cas des analyseurs à flux continu, dans lesquels la cadence de prélèvement des échantillons (valeur courante 1 échantillon / 3 minutes) est indépendante de la durée intrinsèque de l'analyse, qui atteint aisément 30 minutes. Le traitement en série réduit les temps d'analyse d'un lot; dans l'exemple que nous venons de donner un échantillon nécessite 30 minutes, dix échantillons, 60 minutes.

C'est aussi le cas lorsque des étapes limitantes par leur durée (la préconcentration sur résine en est un exemple) peuvent être effectuées simultanément sur un lot d'échantillons. Le traitement en parallèle des échantillons dans les étapes les plus longues, quand cela est réalisable, réduit l'incidence de cette étape sur le budget temps dont dispose l'analyste.

IV REVUE DES METHODES D'ANALYSE DU MANGANESE

IV - 1 BUT POURSUIVI

Dans les pages précédentes nous avons présenté les contraintes qui induisent le caractère original de l'analyse en mer du manganèse océanique. Nous dressons maintenant une revue des méthodes utilisées pour l'analyse à terre de cet élément, dans un échantillon d'eau de mer.

Nous discuterons pour les méthodes présentées leur compatibilité avec le cahier des charges, en nous efforçant d'estimer les données pouvant faire défaut. Si l'on n'imagine guère, en effet, de publication analytique omettant de mentionner une limite de détection, la durée d'analyse est par contre rarement indiquée, seule figurant la durée des étapes-clé : concentration, extraction, irradiation. Enfin, les capacités analytiques, c'est à dire le nombre d'échantillons pouvant être analysés en une période donnée, sont absentes, ... tout comme l'éventualité d'une analyse en mer.

Un dernier point : on ne s'étonnera pas de voir mentionnées des méthodes d'emploi peu courant pour le dosage de traces océaniques de manganèse (polarographie ou fluorescence X à incidence rasante, par exemple). La raison est que les cinq dernières années ont vu une évolution très favorable des limites de détection de ces méthodes. On ne s'étonnera pas, non plus, de voir évoquée l'activation neutronique, dont on sait que l'utilisation embarquée est difficilement envisageable. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à toutes les techniques pouvant doser le manganèse en eau de mer pour effectuer notre choix, dans un second temps, parmi celles pouvant être actuellement mises en oeuvre à bord d'un navire océanographique.

IV - 2 COLORIMETRIE

IV - 2. 1 PRINCIPE

Les méthodes colorimétriques sont basées sur le développement en solution d'une coloration, dont l'intensité est fonction de la teneur de l'espèce à doser. Dans de rares cas, c'est la disparition et non l'apparition d'une coloration qui est mise en oeuvre.

L'intérêt majeur de ce type de méthodes réside dans leur simplicité, leurs limites proviennent d'une sensibilité souvent insuffisante pour les traces métalliques.

Chimiquement, les réactions ont lieu en solution et nécessitent le simple ajout en séquence à l'échantillon d'un nombre réduit de réactifs chromogènes. Les réactions impliquées sont généralement peu complexes, car utilisées auparavant - hors tout souci de quantification - pour des déterminations qualitatives. Enfin, atout majeur pour ce type de méthode, le procédé est le plus souvent direct, excluant toute phase préparative, fait intéressant pour une automatisation éventuelle. Physiquement, un spectrophotomètre permet d'évaluer, à une longueur d'onde caractéristique de l'espèce colorée, l'absorption lumineuse de la solution (fig IV.1). On mesure la densité optique D , liée par la loi de Beer-Lambert à l'inconnue c , concentration de l'espèce à doser, ainsi qu'aux constantes géométriques et physiques de l'expérience l et ϵ , respectivement longueur de la cuve et coefficient d'absorption de l'espèce colorée.

$$D = \epsilon \cdot l \cdot c$$

IV - 2 . 2 LIMITE DE DETECTION

On peut estimer la limite de détection de ces méthodes à partir de la loi de Beer-Lambert, si l'on connaît les ordres de grandeur des paramètres impliqués.

$$dc = \frac{1}{\epsilon \cdot l} \cdot dD$$

dc : plus faible concentration pouvant être déterminée (limite de détection) exprimée en mole/l

dD : plus faible variation de densité optique pouvant être déterminée
0,005 est une valeur courante à terre.

l : longueur de la cuve, exprimée en cm, à maximiser pour minorer dc .
1 ou 2 cm sont une valeur courante, 5 cm une valeur élevée.

ϵ : coefficient d'extinction molaire, exprimé en $l / cm \cdot mole$, à maximiser pour minorer dc .

Ce paramètre connaît un grand intervalle de variation selon le composé impliqué. Pour les chromophores les plus absorbants, qui mettent en jeu des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, il atteint couramment des valeurs allant de 100 à 10 000 (March, 1973, p 212). Charlot (1961, p 6) rapporte la valeur exceptionnelle d'environ 100 000 pour le complexe rhodamine B - chloroantimoniate, composé sans intérêt pour

la détermination du manganèse. Ce même auteur mentionne pour l'ion permanganate un ϵ de l'ordre de 6600, au maximum d'absorption. Nous prendrons $\epsilon = 10\ 000$ pour notre estimation de la limite de détection.

L'application numérique ($l = 5\text{ cm}$, $\epsilon = 10\ 000$, $dD = 0,005$) nous conduit à une limite de détection au mieux de 100 nmol/kg, soit plus d'un ordre de grandeur au-dessus de la limite que nous avons fixée (2 - 5 nmol/kg).

IV - 2 . 3 METHODES STOECHIOMETRIQUES

IV - 2 . 31 Examen des Performances

Constatons rapidement que les méthodes colorimétriques " classiques " présentent une limite de détection expérimentale supérieure à 100 nmol/kg, hélas tout à fait en accord avec notre estimation théorique.

En 1935 Thompson et Wilson dosent le manganèse présent dans l'eau de mer après oxydation en permanganate par un périodate alcalin. Handicapés par la faible absorption molaire de l'ion permanganate ($\epsilon = 6600$) et la présence des halogénures, qui interfèrent dans l'oxydation, ils s'astreignent à déchlorurer par deux évaporations à chaud, en présence d'acide sulfurique. A partir d'un échantillon d'un litre, et à la faveur d'une concentration par un facteur 10, la limite de détection atteinte est de 18 nmol/kg.

Nous n'avons pas trouvé mention plus récente de cette méthode. La nécessité d'une concentration / déchloruration, difficilement réalisable en mer nous la fait écarter.

La méthode à la formaldoxime, basée sur la formation d'un complexe manganèse - formaldoxime de couleur rouge orangée (Deniges, 1932) est un classique de l'analyse du manganèse en eau douce et en eaux naturelles (Morgan et Stumm, 1965; Department of the Environment, 1978). Son automatisation a déjà été réalisée (Henricksen, 1966; Compton et al., 1969). En eau douce la limite de détection est de 90 nmol/kg (Dept. of the Environment), bien en dessous de la norme des 900 nmol/kg (50 ppb) d'une eau potable, mais hélas supérieure à notre limite de 2 - 5 nmol/kg.

L'application à l'eau de mer est le fait d'un nombre plus réduit d'auteurs. Brewer et Spencer (1971) dosent le manganèse en eaux anoxiques avec une limite de détection de 180 nmol/kg, en utilisant une cuve de 10 cm. Une modification de la méthode leur permet de s'affranchir de l'interférence des ions sulfures à concurrence d'une concentration de 500 $\mu\text{mol/kg}$. Plus récemment Knox et Turner (1980), travaillant en milieu estuarien, emploient la méthode en

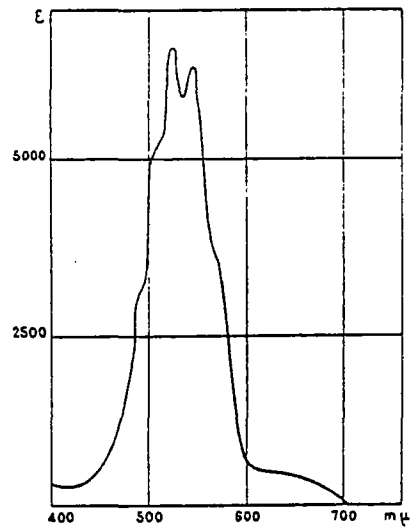
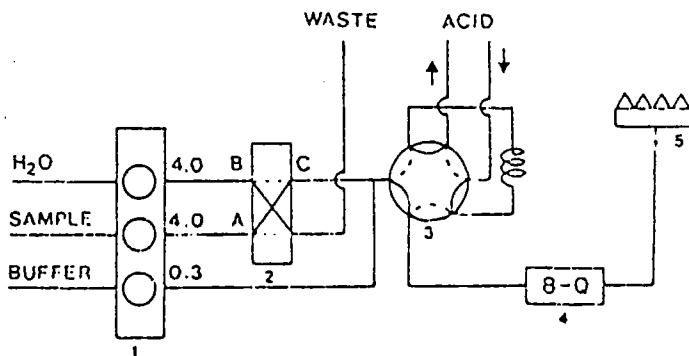


FIGURE IV.1 : Absorption lumineuse d'une solution d'ion permanganate (d'après Charlot, 1961).



Schematic diagram of the flow-injection trace enrichment manifold: (1) peristaltic pump; (2) time-controlled, pneumatically-operated injection valve; (3) 6-way rotary valve; (4) column with 240 μ l of porous glass with immobilized 8-quinolinol; (5) flame. Flow rates are given in ml min^{-1} .

FIGURE IV.2 : Schéma d'une préconcentration par injection de flux (d'après Malamas et al., 1984).

eau douce, saumâtre et en eau de mer. Ils rapportent que la méthode est plus sensible en eau de mer qu'en eau distillée, ce qui implique un étalonnage tenant compte de la salinité. La limite de détection reste fixée à 90 nmol/kg. Enfin, dans la réédition récente (1983) d'un classique de l'analyse de l'eau de mer, la méthode à la formaldoxime est toujours présente, malgré sa faible sensibilité qui en interdit l'usage en milieu océanique (Koroleff, 1983).

L'utilisation de méthodes colorimétriques classiques nous obligerait, du fait de leur limite de détection trop élevée, à une préconcentration pour accroître la teneur en manganèse avant réaction et / ou une extraction post réactionnelle du colorant formé.

IV - 2 . 32 Possibilités de Préconcentration

Les procédés de préconcentration, non automatisés, sont astreignants. Les manipulations qu'ils impliquent sont des sources potentielles de contaminations, notamment en mer. De rares mécanisations partielles non contaminantes ont été rapportées (Statham, 1985). L'automatisation totale, pour intégration dans une chaîne analytique à flux continu, dans laquelle le flux analytique est segmenté par des bulles d'air (type Technicon) nous paraît difficile.

IV - 2 . 32-1 préconcentration antéréactionnelle

Quelques équipes ont récemment développé des méthodes permettant la concentration automatisée des traces métalliques, en ligne, avant analyse, dans un système à injection de flux (Nord et Karlberg, 1983; Malamas, et al., 1984; Bengtsson et Johansson, 1984; Fang et al., 1984). On sait que dans un système à injection de flux, le choix de certaines conditions de flux dispense de la segmentation par bulles d'air, utilisée dans les systèmes classiques pour limiter la dispersion des échantillons (Ruzicka et Hansen, 1980).

Malamas et Fang (1984) utilisent comme instrument de détection un spectrophotomètre d'absorption atomique flamme (AA flamme), et ont pour objectif d'abaisser la limite de détection de cette technique au niveau de son homologue four, en s'affranchissant des interférences propres à l'AA four. Une phase de concentration, par percolation de l'échantillon sur une colonne de résine Chelex 100 ou d'hydroxy-8-quinoléine, précède une phase d'élution, avec injection directe dans le spectrophotomètre (fig IV.2).

Fang et al. rapportent que le taux de concentration des traces, qui est fonction du temps de percolation de l'échantillon, peut, à partir de l'eau de

mer atteindre 50 à 100 pour certains métaux traces. Le manganèse n'a pas été étudié. Les autres auteurs n'ont pas étudié d'échantillons de force ionique élevée.

Ce procédé de concentration, où alternent une phase de concentration et une phase d'élution / extraction est bien adapté à une détection par AA flamme. Son application dans une méthode à flux continu, qui comporte rappelons-le une segmentation du flux réactionnel par des bulles d'air, nous paraît plus difficile. On connaît la sensibilité de ces méthodes à toute variation, même transitoire, des paramètres hydrauliques, du fait de la présence des bulles d'air. La commutation de la colonne de concentration provoque une variation de perte de charge qu'il faudrait surmonter.

IV - 2 . 32-2 préconcentration postréactionnelle

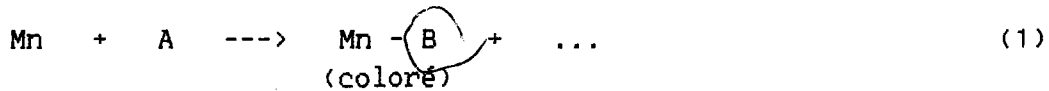
Pour ce qui a trait à l'extraction postréactionnelle du colorant formé, Nord et Karlberg (1980) présentent une méthode d'extraction liquide / liquide en continu, automatisée par injection de flux, donc sans segmentation gazeuse. Ils segmentent un flux organique par un flux aqueux, puis les séparent au moyen d'une membrane hydrophobe à base de polytétrafluoroéthylène (PTFE), doublé de polyéthylène, avec un rendement en phase organique pouvant atteindre 95% . Le facteur de concentration, fonction ici du rapport des flux organiques et aqueux reste assez limité, car il est nécessaire de choisir des flux du même ordre de grandeur. Des concentrations d'un facteur supérieur à la dizaine ne sont guère envisageables par ce procédé (Nord et Karlberg, 1983).

Nous n'avons étudié expérimentalement aucune de ces méthodes de concentration, du fait de l'existence de méthodes colorimétriques plus sensibles que les méthodes classiques, il s'agit des méthodes catalytiques, que nous allons maintenant détailler.

IV - 2 . 4 METHODES CATALYTIQUES

IV - 2 . 41 Principe et Définition

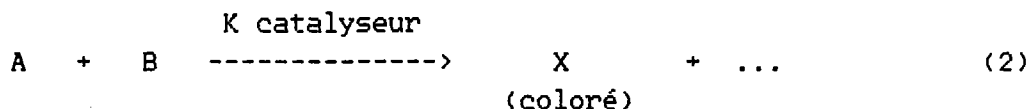
Les méthodes colorimétriques " classiques " voient leur sensibilité intrinséquement limitée du fait qu'elles sont stoechiométriques. Plus précisément, elles engagent stoechiométriquement l'espèce à doser dans la réaction chromogène du type :



ce qui impose une limite supérieure à la quantité de colorant pouvant être formée, et détectée.

Une fois la réaction (1) achevée, il existe entre la concentration de colorant mesurée et la teneur de l'espèce que l'on veut doser un rapport fixé et faible, généralement un, au mieux quelques unités, comme c'est le cas des complexes polycoordonnés, dans lesquels un cation métallique est lié à plusieurs ligands colorés.

Dans une réaction catalytique, l'espèce à doser intervient en tant que catalyseur d'une réaction chromogène (2), dans laquelle elle n'est pas impliquée en tant que réactif.

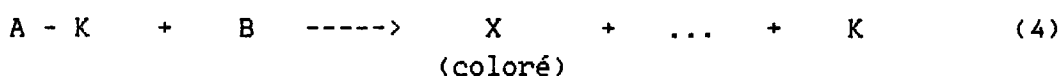


Il faut bien voir que la réaction (2) est une équation globale, un bilan, et non un schéma réactionnel détaillant les événements chimiques ayant lieu au sein de la solution. Le processus d'action du catalyseur est de ce fait masqué. Un mécanisme fréquent se déroule en deux étapes :

1) formation d'un complexe entre le catalyseur et un réactif (3)



2) réaction de ce complexe sur l'autre réactif, entraînant formation du produit coloré X, et recyclage du catalyseur (4)



Libéré par la réaction (4), le catalyseur peut participer de nouveau à la réaction (3), et ainsi de suite.

IV - 2 . 42 Intérêt d'une Méthode Catalytique

L'intérêt majeur pour l'analyse des traces est que l'on s'affranchit de la stoechiométrie colorant / espèce à doser puisqu'un équivalent de catalyseur participe successivement à la formation de plusieurs équivalents de colorant. Le taux de conversion du catalyseur, égal au rapport (colorant) / (espèce à doser) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur, gain notable de sensibilité vis à vis d'une méthode stoechiométrique. Ce fait n'apparaît pas dans l'équation bilan (2), pourtant équivalente à (3) + (4). L'influence du catalyseur sur le bilan (2) est trop souvent perçue en termes strictement cinétiques, alors que son intérêt réside ici dans l'existence d'un rapport produit (le colorant) sur catalyseur (l'espèce à doser) élevé.

IV - 2 . 43 Réalisations Expérimentales

L'application en colorimétrie des méthodes catalytiques présente quelques difficultés, venant de ce que la perte de stoechiométrie interdit de travailler indépendamment du temps, en mesurant, une fois la réaction chromogène achevée, la densité optique d'une solution dont la coloration est stable, comme c'est le cas en colorimétrie classique (figure IV.3). Une réaction chromogène catalytique du type de (2) se poursuit (figure IV.4) jusqu'à

- conversion totale (= disparition d'un des réactifs)
- désactivation du catalyseur, auquel cas la réaction se poursuit à la vitesse d'une réaction non catalysée.

On ne dispose, à aucun moment, d'un plateau dans le développement de la coloration. Toute mesure de densité optique n'est interprétable, en terme de concentration du catalyseur, qu'associée à une mesure de temps précise. De fait, les méthodes de dosage utilisant des réactions catalytiques sont généralement des méthodes cinétiques. La détermination de la teneur de l'espèce à doser est ramenée à une mesure de vitesse de réaction, ou des mesures équivalentes. On trouvera dans l'ouvrage de Yatsimirskii (1966) une étude de ces méthodes.

L'automatisation sur chaîne à flux continu d'une réaction catalytique est tout à fait envisageable. Le travail a lieu à temps de réaction constant. On sait que la durée réactionnelle est effectivement une constante, car dépendant

- de la longueur du circuit, fixe par construction
- du débit des réactifs, lequel est imposé par une pompe proportionnante de grande régularité.

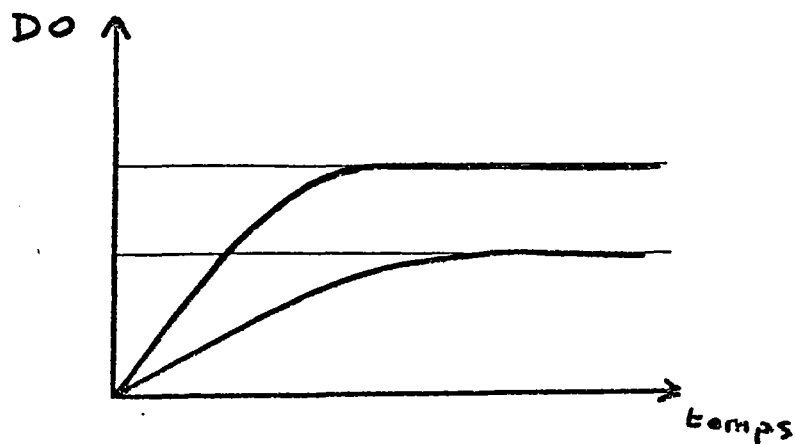


FIGURE IV.3 : Développement de coloration dans le cas d'une réaction colorimétrique classique.

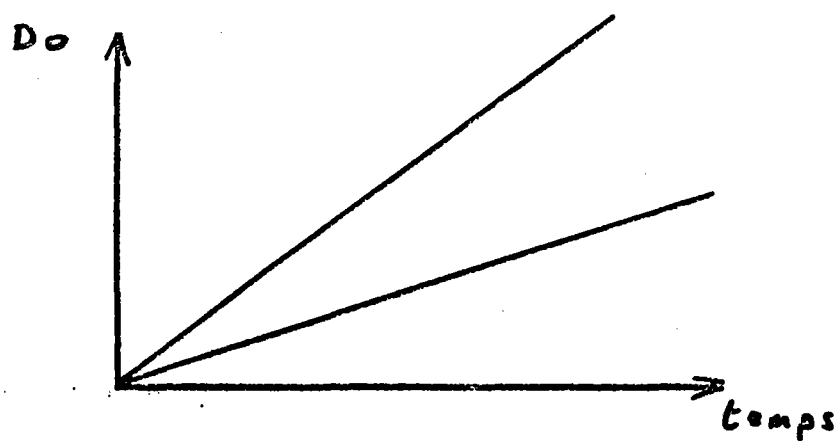
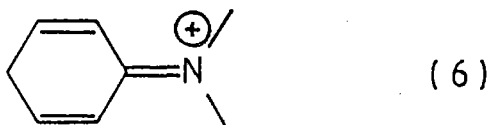
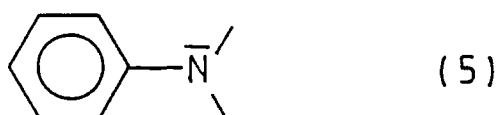


FIGURE IV.4 : Développement de coloration dans le cas d'une réaction colorimétrique de type catalytique.

IV - 2 . 44 Composés Organiques Utilisés

Expérimentalement, un assez grand nombre de réactions catalytiques ont été rapportées pour le dosage du manganèse, mais un nombre réduit a été effectivement appliqué au travail en eau de mer.

L'oxydation de certains composés organiques incolores en composés colorés, ordinairement lente, est catalysée par des dérivés métalliques, notamment certaines formes du manganèse. Les premiers auteurs mettant en oeuvre ces composés pour le dosage du manganèse en soulignent tous la grande sensibilité, sans toujours faire mention du caractère catalytique (Harry, 1931; Nicholas, 1946; Harvey, 1949; Yuen, 1958). La nécessité d'une détermination précise du temps est toutefois notée. Le tableau IV.1 fait ressortir la similarité de structure des molécules impliquées, qui, à deux exceptions près (tiron et succiniminedioxime), possèdent le groupement aminobenzène (5), diversement substitué, dont l'oxydation conduit au chromophore (6).



Les molécules présentées par Yatsimirskii (1966) dans sa revue des méthodes catalytiques, et dont l'emploi a été rapporté dans des travaux hongrois, ne semblent pas avoir été dirigées vers l'analyse d'échantillons naturels. Il est probable qu'une telle utilisation, dans un milieu de force ionique élevée comme l'eau de mer, amènerait une hausse de la limite de détection, qui est déjà de l'ordre de 20 nmol/kg. Ces molécules n'ont pas été retenues.

Une limite de détection de 4 nmol/kg a été rapportée par l'emploi du tiron (Otto et al. 1983b), mais la réaction n'est pas spécifique du manganèse (II) et a été aussi utilisée, au prix d'une optimisation différente des paramètres réactionnels, pour la détermination de traces de cobalt (II) (Otto et al., 1983a et 1983b).

TABLEAU IV.1 : Composés organiques utilisés pour la détection de traces de manganèse.

1) Les composés sont identifiés par leur nom usuel et leur numéro d'inventaire dans les "Chemical Abstracts", le CARN (Chemical Abstract Registry Number). Ce code est d'utilisation maintenant très répandue, et d'emploi plus souple, à notre sens, que la nomenclature systématique selon les règles de l'UICPA (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée).

2) L'espèce rapportée comme étant dosée est celle ayant servi à réaliser la courbe d'étalonnage. Mn signifie soit i) que les auteurs pensent doser, avec leur protocole analytique, l'ensemble des formes présentes, soit ii) que les auteurs ne précisent pas la forme dosée.

3) Quand la nature de l'échantillon n'est pas mentionnée, cela signifie que les auteurs ont appliqué leur méthode, en laboratoire, sur de l'eau distillée.

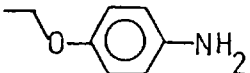
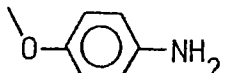
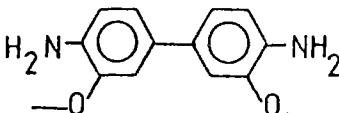
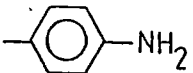
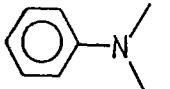
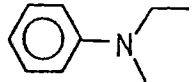
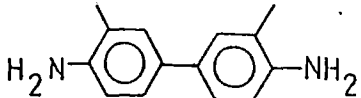
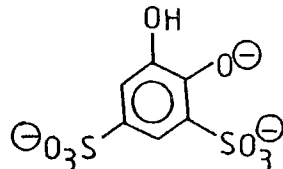
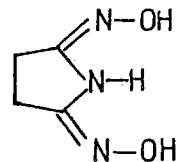
4) Dans la colonne "détection" figure soit un nombre : la limite de détection donnée par l'auteur, (ou la plus faible valeur expérimentale rapportée, si la limite de détection n'est pas mentionnée), soit deux nombres : la gamme de concentration dans laquelle la méthode a été utilisée. On ne s'étonnera pas de valeurs parfois élevées, tous les auteurs n'ayant pas pour but la détection de traces :

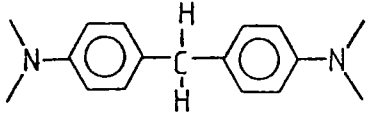
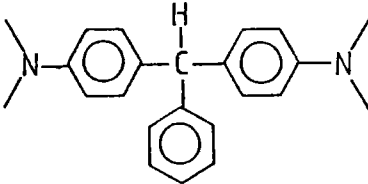
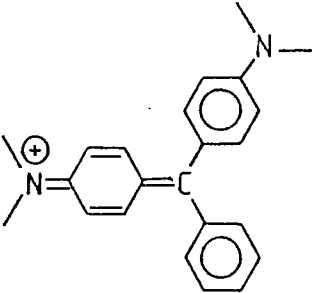
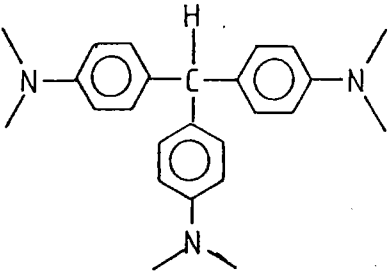
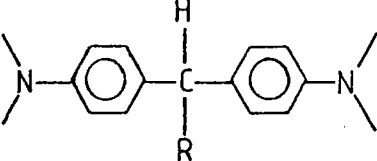
* Le dosage du manganèse (II) implique la présence d'un oxydant pour transformer Mn (II) en forme catalytiquement active, (cf. section V-3). L'oxydant présent permettant le recyclage du manganèse catalytiquement actif, la réaction est alors catalytique par rapport au manganèse et de bonne limite de détection.

* Le dosage des formes oxydées supérieures du manganèse s'effectue généralement sans autre oxydant que ces formes oxydées (Mn IV, ou Mn VII), lesquelles ne sont donc pas recyclées. La réaction impliquant les formes oxydées du manganèse est alors stoechiométrique, et de limite de détection médiocre.

Le symbole ? tient compte des réserves formulées par Yatsimirskii, dans le texte de sa revue (1966). Nous avons reproduit ici la valeur qu'il mentionne, car nous n'avons pas eu accès aux publications originales.

Dans le cas d'échantillons solides, pour lesquels la limite de détection est donnée en unité de masse, nous avons porté la teneur de la solution colorée analysée par le spectrophotomètre, dans un souci d'homogénéité des unités.

NOM USUEL	NUMERO D'INVENTAIRE [CARN]	STRUCTURE	ESPECE DOSEE	ECHANTILLON	DETECTION (nmol/kg)	REFERENCE
p-phénétidine	[156-43-4]		Mn II		20	Yatsimirskii 1966
p-anisidine	[104-94-9]		Mn II		20	--
o-dianisidine	[20235-40-0]		Mn II		20	--
p-toluidine	[106-49-0]		Mn II		20	--
N,N-diméthylaniline	[121-69-7]		Mn II		2 (?)	--
N,N-diéthylaniline	[91-66-7]		Mn II		0,2 (?)	--
o-tolidine	[119-93-7]		Mn III-Mn VII		0-24000	Morgan et al. 1965
tiron	[149-45-1]		Mn II		4	Otto et al. 1983b
succinimide dioxime oxime de [123-56-8]			Mn II		4	Grases et al. 1983

NOM USUEL	NUMERO D'INVENTAIRE [CARN]	STRUCTURE	ESPECE DOSEE	ECHANTILLON	DETECTION (nmol/kg)	REFERENCE
tétrabase	[101-61-1]		Mn Mn II	végétaux eau de mer	20 0 - 50	Nicholas, 1946 Harvey, 1949
leuco vert malachite	[129-73-7]		Mn MnO ₂	végétaux eau de mer	0 - 900 particules	Yuen, 1958 Ormerod, 1966
vert malachite	[569-59-2]		Mn Mn III	sérum	7	Strickland et al. 1968b Fernandez, 1963
leuco cristal violet	[603-48-5]		MnO ₂		50	Kessig et al. 1972
diverses bases triarylméthane			MnO ₄ ⁻		150 - 1500	Perscheid et al., 1972

La catalyse par les ions Mn (II) de l'autoxydation de la succinimine-dioxime a aussi été rapportée (Grases et al., 1983), avec une limite de détection équivalente. Nous n'avons pas étudié ce composé, car l'analyse d'échantillons naturels n'a pas été mentionnée, et car le travail s'effectue en milieu basique, ce qui favorise la précipitation d'oxydes de manganèse.

Plus adaptés nous semblent être certains composés de structure di- et triarylméthane, qui peuvent participer à deux type de réaction colorimétriques:

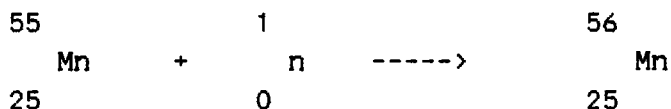
- 1) La forme réduite incolore (forme leuco, ou base) est convertie par une oxydation en un cation coloré. Trois molécules ont été utilisées pour la détermination du manganèse, selon cette première réaction.
 - * la tétrabase (N,N,N',N'-tétraméthyl-diaminodiphénylméthane) par Harry (1931), Nicholas (1946), et en eau de mer par Harvey (1949).
 - * le leuco vert malachite (N,N,N',N'-tétraméthyl-diaminotriphénylméthane) par Yuen (1958), Ormerod (1966), Perscheid et al. (1972), et en eau de mer par Strickland et Parson (1968b).
 - * le leuco cristal violet (N,N,N',N',N'',N''-hexaméthyl-triaminotriphénylméthane) par Kessig et al. (1972).
- 2) Le cation coloré (forme oxydée) est à son tour oxydé, et converti en des produits incolores.
 - * Le vert malachite a été utilisé pour la détermination du manganèse (Fernandez et al., 1963; Mottola et Harrison, 1971; Weisz et al., 1975; Barek et al., 1978).

Notre choix s'est porté sur la méthode présentée comme ayant la meilleure limite de détection en eau de mer, celle décrite par Strickland et Parson, qui est basée sur l'oxydation du leuco vert malachite. Nous avons précédemment mentionné l'utilisation réussie dans les campagnes de reconnaissance hydrothermale de cette méthode, en mode manuel. Les aspects cinétiques spécifiques de cette réaction, dont le schéma réactionnel diffère notablement de (2), seront exposés dans la section V.2, lors de la description de l'automatisation que nous avons été amenés à réaliser.

IV - 3 ACTIVATION NEUTRONIQUE

IV - 3 . 1 PRINCIPE

L'irradiation neutronique du manganèse, de proportion isotopique 100 % en isotope 55, conduit à l'isotope 56, radioactif, émetteur bêta, de demi-vie 2,576 heures :



A l'issue de l'irradiation, la quantification de l'isotope activé Mn-56, détectable par spectrométrie gamma, permet d'accéder élégamment à la teneur en manganèse de l'échantillon naturel, connaissant le rendement de l'irradiation.

Plus généralement, la sensibilité et la sélectivité des détecteurs gamma rendent l'activation neutronique apte à l'analyse multi-éléments des traces métalliques à des teneurs pouvant atteindre le ppm ou le ppb. Son application à l'eau de mer a fait l'objet de quelques travaux, depuis le début des années 1960 (Rona et al., 1962; Schutz et Turekian, 1965; Slowey et Hood, 1971; Graham et al., 1976; Bender et al., 1977; Burba et al., 1978; Amman et Knöchel, 1981). La sensibilité et la faible contamination de certains protocoles sont telles que des données résultant de travaux déjà assez anciens (Schutz et Turekian, 1963), sont mentionnées dans une revue récente, détaillant de manière critique la teneur océanique des éléments (Quinby-Hunt et al., 1983).

IV - 3 . 2 DOSAGE DU MANGANESE

Dans le cas du manganèse, malgré un bon rendement d'activation, dû à une section de capture élevée ($13 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$), la détermination ne peut être réalisée sans séparation de la matrice. Les radio-éléments provenant de l'activation de cette matrice saline, notamment Na-24, Cl-38 et Br-82 masquent en effet l'activité de Mn-56 (Amman et Knöchel, 1981). La figure IV.5 détaille la décroissance de l'activité due aux éléments les plus interférents de la matrice. La figure IV.6 présente l'évolution du spectre gamma d'un échantillon d'eau de mer après irradiation. Dans le spectre III, effectué 40 jours après irradiation, on observe les pics d'émission de quelques éléments de transition présents à l'état de trace, notamment Ag, Co, Zn, Fe. Il s'agit là d'éléments de demi-vie moyenne (de 47 jours à 5200 ans), demi-vie bien supérieure à celle de Na-24 (15 heures). Le pic causé par Mn-56 n'apparaît pas car cet isotope, de faible demi-vie (2,6 heures) a quasi totalement disparu. Le spectre III a en effet été enregistré après un temps de désactivation environ égal à 1000 demi-vies de Mn-56.

Tous les auteurs dont la méthode permet le dosage du manganèse effectuent une séparation de la matrice.

Pour la plupart des auteurs, elle est réalisée avant irradiation, selon des procédés classiques. Rona et al. (1962) utilisent concurremment la coprécipitation avec l'hydroxyde de fer ou l'extraction sous forme de complexe diéthylthiocarbamate. Slowey et Hood (1971) réalisent eux aussi une extraction sous forme de complexe diéthylthiocarbamate, après oxydation par l'acide peroxodisulfurique. L'équipe de l'université de Rhode Island (Graham et al., 1976; Bender et al., 1977) préfère une double extraction, de rendement connu, par l'hydroxy-8 quinoléine.

Ainsi, au prix d'un travail chimique avant irradiation, de ce fait source possible de contaminations, on dispose d'un échantillon irradié immédiatement analysable (point favorable pour Mn-56 qui est de faible demi-vie), et de faible activité.

Plus récemment Amman et Knöchel (1981) ont dosé le manganèse en eau de mer en effectuant la séparation matricielle après irradiation (figure IV.7). La décontamination vis à vis de Na-24 et K-42 s'opère par percolation sur une colonne contenant du Sb_2O_3 hydraté, l'élimination de Br-80 et Br-82 par extraction avec le tétrachlorométhane.

Au prix de la manipulation d'échantillons de forte activité, la décontamination après irradiation permet de s'affranchir de toute contamination par le manganèse naturel (non activé, donc non détecté) durant la phase de séparation.

La nécessité de disposer d'une source de neutrons rend l'activation neutronique tributaire de moyens lourds, et de ce fait inutilisable à la mer. Il existera peut-être à l'avenir des sources de neutrons adéquates pour l'activation et opérationnelles à la mer (on sait qu'il en existe déjà pour les examens de puits de forage en " neutron log "). Cette disponibilité éventuelle n'est pas pour nous un argument majeur alors qu'existent des méthodes de sensibilité au moins équivalente, ne nécessitant pas la manipulation de radio éléments. De plus, la durée totale des opérations (irradiation + extraction + comptage) est de plusieurs heures.

IV - 4. FLUORESCENCE X

IV - 4 . 1 PRINCIPE

Un faisceau de rayons X qui interagit avec la matière provoque l'excitation des électrons des couches internes K et L. La désexcitation, par fluorescence, entraîne l'émission de photons X, dont la longueur d'onde dépend de l'énergie des couches impliquées. Ces photons sont donc spécifiques de l'élément excité. On dispose là d'une méthode d'analyse multi-éléments, méthode quantitative, puisque l'intensité de la fluorescence est fonction de la teneur en élément fluorescent.

L'analyse par fluorescence X est classiquement utilisée pour l'analyse des éléments majeurs et des éléments traces en milieu solide, de 100 % jusqu'au ppm (1 ppm = 10^{-6} g/g). De plus cette technique est opérationnelle à la mer, sans réduction de ses performances analytiques : une fois achevée la préparation chimique de l'échantillon, l'ensemble des opérations strictement analytiques (mise en place des échantillons, comptage, calcul des influences matricielles, calcul des concentrations réelles) est automatisé. Ce point l'a fait préférer à l'absorption atomique par le laboratoire de géochimie de l'Ifremer, pour l'analyse des roches durant les campagnes océanographiques.

IV - 4 . 2 ANALYSE DES TRACES

IV - 4 . 21 Limitations dans l'Analyse des Traces

L'analyse des éléments présents à des teneurs très basses, inférieures au ppm, n'est malheureusement pas possible en fluorescence X dispersive classique. On ne peut ainsi déterminer par analyse directe les éléments de transition, présents à l'état de traces, dans l'eau de mer, cela, que l'on analyse l'eau de mer elle même, ou bien ses sels, obtenus par lyophilisation ou évaporation.

Deux catégories de facteurs sont à l'origine de cette limitation de sensibilité :

1) facteurs liés à l'échantillon : " effet de matrice ".

Les majeurs de l'eau de mer provoquent absorption et dispersion du rayonnement X, tant le rayonnement primaire d'excitation, que le rayonnement de fluorescence. Cette auto-absorption a pour effet global de diminuer le rendement apparent de fluorescence des traces présentes, accroissant ainsi leur limite de détection.

2) facteurs liés à l'appareillage

La source de rayons X, un tube à structure fine, fournit un rayonnement qui n'est ni monochromatique - le cas serait idéal -, ni

blanc (toutes les longueurs d'onde auraient même intensité). Le spectre du rayonnement d'excitation présente une structure qui, par réflexion et dispersion sur le porte-échantillon, les parois de la chambre, voire l'échantillon lui-même, atteindra le détecteur, causant un " bruit de fond " se superposant aux signaux de fluorescence de l'échantillon. Ce signal ayant son origine dans la source de rayonnement, une simple augmentation du temps de comptage ne permet pas de s'en affranchir.

Quelques travaux ont été consacrés à l'analyse des traces métalliques en eau de mer, par fluorescence X.

IV - 4 . 22 Réalisations sur Appareillage Conventionnel

Un premier groupe d'auteurs utilise l'appareillage conventionnel de fluorescence X dispersive, et s'efforce, au prix d'une concentration sévère, accompagnée d'une élimination de la matrice saline, de pallier aux limitations intrinsèques de sensibilité de l'équipement (Blount et al., 1971a et 1971b; Leyden et al., 1975; Burba et al., 1978; Cambon et al., 1981; Clanet et al., 1981). La concentration a lieu par percolation sur un solide divisé (résine cationique ou cellulose), qui se prête ensuite, pour l'analyse, à une mise en forme par pressage ou frittage.

Burba et al. (1978) utilisent une cellulose chargée en hydroxyphénylazophtol (Hyphan), et percolent, en trois heures, trois litres d'eau sur ce matériau. Le facteur de concentration serait, au mieux, de 10 000, maximum théorique non atteint car le rendement de concentration peut descendre en dessous de 50 % . Les teneurs fluviales en manganèse sont accessibles à la méthode, non les teneurs océaniques (figure IV.8).

Leyden et al. (1975) présentent des limites de détection de l'ordre de 0,1 ppb pour les traces dont ils rapportent le dosage (Cu, Ni, Zn). 4 litres d'eau de mer sont nécessaires pour atteindre cette limite de détection. La seule percolation de l'eau de mer sur résine polyamine requiert plus de 20 heures !

Cambon et Charlou (1981) ont pu observer un panache en manganèse sur quelques palanquées en zone hydrothermale. Un litre d'eau de mer est percolé pendant une nuit sur résine Chelex 100. Des difficultés instrumentales ont été rapportées pour le pastillage rapide de la résine. On notera que Clanet et al. font subir à la résine 48 heures d'étuvage avant sa mise en forme.

Au vu de ces travaux, l'application de la fluorescence X dispersive conventionnelle nous paraît inadaptée à notre problème, de par 1) le volume d'échantillon nécessaire, un litre est un luxe, 2) le temps requis pour la seule phase de concentration.

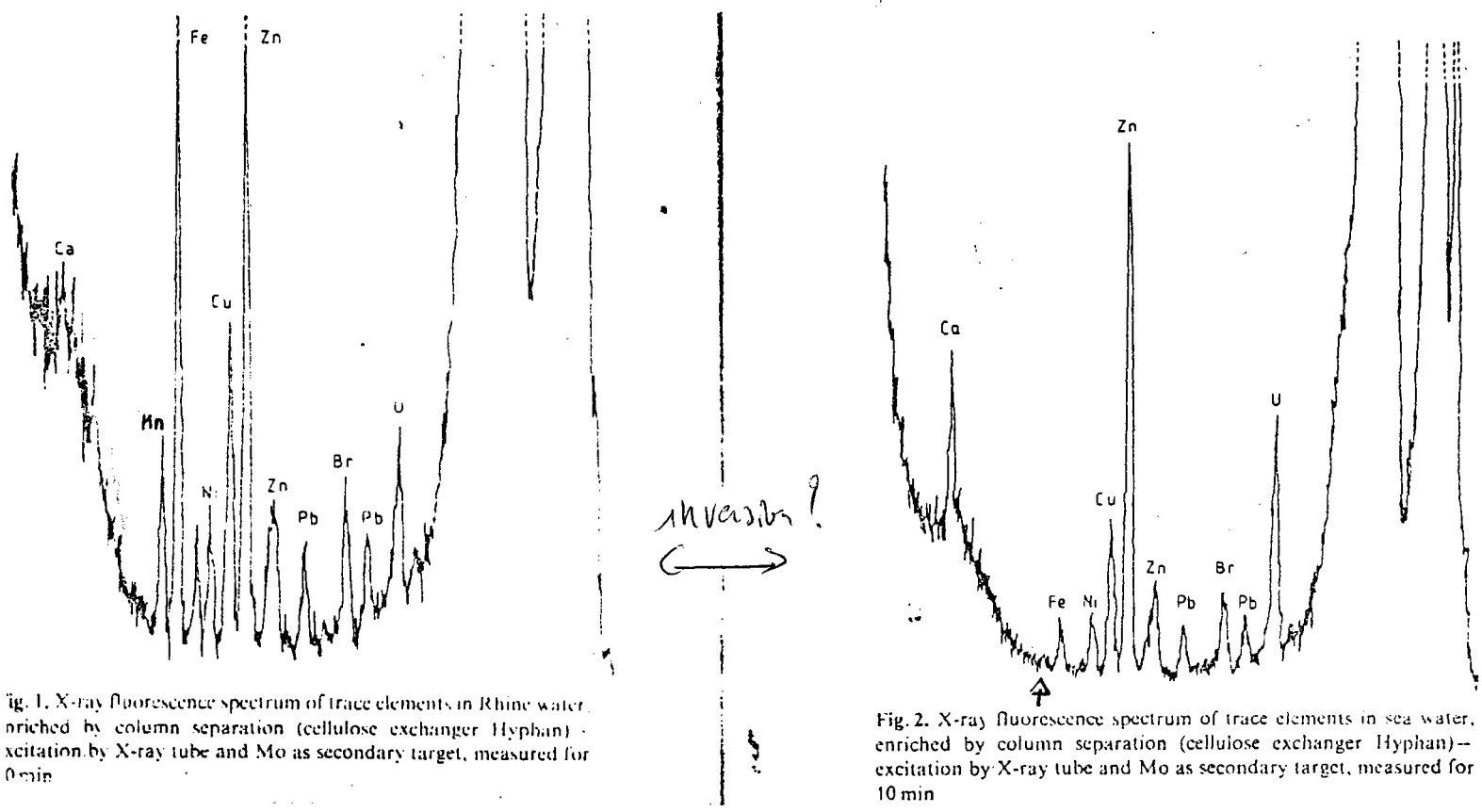


Fig. 1. X-ray fluorescence spectrum of trace elements in Rhine water, enriched by column separation (cellulose exchanger Hyphan) - excitation by X-ray tube and Mo as secondary target, measured for 0 min

Fig. 2. X-ray fluorescence spectrum of trace elements in sea water, enriched by column separation (cellulose exchanger Hyphan) - excitation by X-ray tube and Mo as secondary target, measured for 10 min

FIGURE IV.8 : Spectre de fluorescence X d'éléments traces après concentration (d'après Burba et al., 1978). Le manganèse est détectable dans l'eau du Rhin (fig. droite) mais ne l'est pas dans l'eau de mer (fig. gauche).

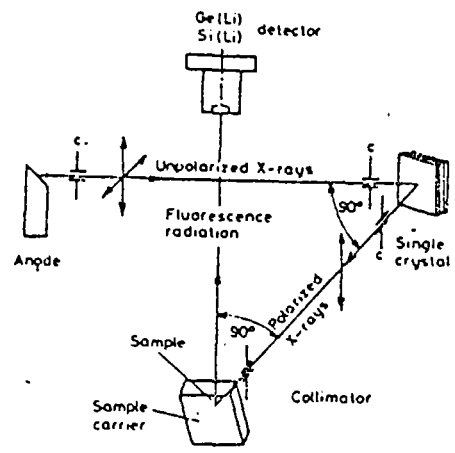


FIGURE IV.9 : Principe de polarisation du faisceau X par un monocristal (d'après Aiginger et al., 1981).

10^3 mg/g
 $0.1 \mu\text{g ds } 1000 \text{ g}$
 10^{-10} g/g
 $0.1 \text{ } 10^5 \text{ g/l}$
 $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ g/Kg} = \frac{10^{-8}}{5} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mole/Kg}$

IV - 4 . 23 Utilisation d'un Rayonnement Monochromatique

Nous avons vu que la faible sensibilité inhérente à la fluorescence X conventionnelle avait en partie son origine dans la nature du rayonnement d'excitation, lequel possède une structure fine qui se superpose aux signaux de fluorescence provenant de l'échantillon. L'emploi d'une source monochromatique est une possibilité de s'affranchir du bruit généré par la source classique. Pratiquement une source monochromatique s'obtient par " filtrage " d'une source ordinaire, notamment par réflexion de Bragg du rayonnement X sur les plans atomiques appropriés d'un monocristal.

IV - 4 . 23-1 rayonnement synchrotron

L'utilisation du rayonnement synchrotron, rayonnement de freinage des électrons tournant dans un anneau de stockage, est riche de possibilités car il s'agit d'un rayonnement blanc, et de forte intensité. Ces deux points font qu'on est assuré de disposer, après réflexion de Bragg, d'un rayonnement d'intensité suffisante pour l'analyse, et cela quelque soit la longueur d'onde choisie pour le fenêtrage monochromatique.

Des expériences ont été réalisées par l'équipe de géochimie de l'Ifremer au LURE (laboratoire pour l'utilisation du rayonnement électromagnétique), greffé sur un synchrotron d'Orsay, et ont confirmé l'intérêt d'une source monochromatique dans la détection des traces (Chevallier, Bougault et al., 1981). La dépendance vis à vis d'un moyen lourd rend cette source monochromatique incompatible avec notre contrainte d'analyse à la mer mais l'expérience a permis de confirmer l'intérêt d'une méthode de fluorescence X autre que la fluo X dispersive classique, pour ce qui a trait à la limite de détection.

IV - 4 . 23-2 réalisation à partir d'une source conventionnelle

Une source monochromatique d'intensité suffisante pour l'analyse a récemment pu être réalisée, à partir du rayonnement émis par un tube à rayons X conventionnel.

Aiginger et Wobrauschek (1981) présentent un montage, représenté figure IV.9, dans lequel le faisceau X issu d'un tube classique subit une réflexion de Bragg d'angle 90° sur un monocristal approprié. Le rayonnement obtenu est monochromatique et linéairement polarisé. Une position particulière du détecteur (normalement au plan contenant les faisceaux non polarisé et polarisé), permet de ne détecter que la fluorescence de l'échantillon à l'exclusion de toute dispersion ou réflexion due à l'échantillon ou à son support. Les limites de détection atteignent 1,3 ng pour le manganèse, avec un

temps de comptage de 1200 secondes. Nous n'avons pas trouvé d'application à l'eau de mer mettant à profit cette géométrie particulière d'analyse. Il faut toutefois noter que ce montage était en compétition, chez cette équipe, avec un autre développement, orienté vers l'analyse des traces, ne requérant pas de monochromation par réflexion sur un monocristal, et dissipant de ce fait moins d'énergie : la fluorescence X à incidence rasante, que nous allons maintenant détailler.

IV - 4 . 24 Fluorescence X en Incidence Rasante

IV - 4 . 24-1 principe et intérêt

Yoneda et Horiuchi ont présenté en 1971 une disposition géométrique particulière de la source et de l'échantillon qui accroît notablement les performances analytiques en matière de traces (fig IV.10).

En dessous d'un angle d'incidence critique, très faible, inférieur au dixième de degré, un faisceau X frappant une surface polie :

- 1) est totalement réfléchi par cette surface,
- 2) ne pénètre le matériau réflecteur que sur les premières couches atomiques, soit quelques dizaines d'angströms (Yoneda et Horiuchi, 1971; Wobrauschek et Aiginger, 1975; Brunel, 1985).

Si l'on dispose l'échantillon, par évaporation, en une fine couche à la surface du réflecteur, on peut exciter sa fluorescence avec une très faible contribution du support au bruit de fond. De plus, la disposition en incidence rasante induit une amélioration notable du rapport signal / bruit du fait que l'image de la source, totalement réfléchie sur la surface polie, ne parvient pas au détecteur. Yoneda et Horiuchi mentionnent un bruit de fond de 0,1 à 2,5 coups par seconde, selon la longueur d'onde. La réduction spectaculaire du bruit de fond, obtenue en travaillant en incidence rasante, est illustrée par la figure IV.10 bis.

Le cristal détecteur, placé à une faible distance de l'échantillon, voit celui-ci sous un angle solide important et reçoit une part plus grande du rayonnement de fluorescence. Yoneda et al., dès la première description de l'incidence rasante (1971), rapportent des limites de détection meilleures que 2 ng pour Cr, Fe et Ni.

IV - 4 . 24-2 incidence rasante après double réflexion

La fluorescence X en incidence rasante a connu des perfectionnements

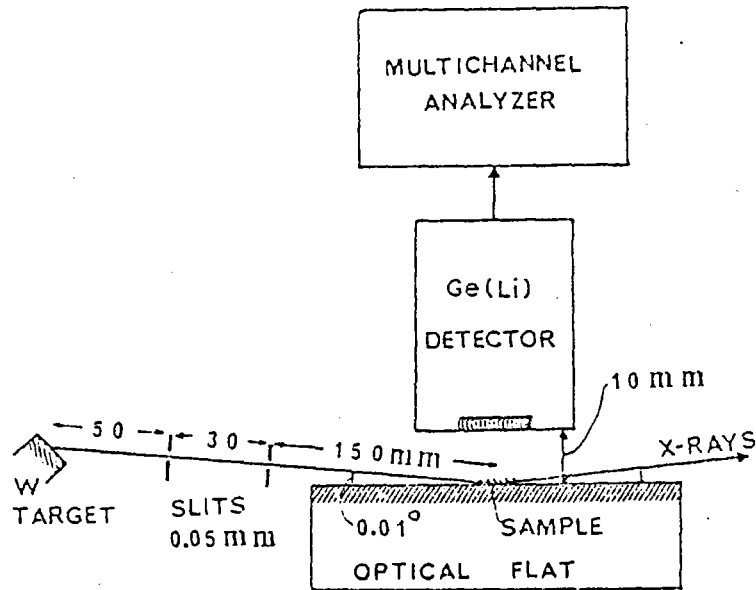
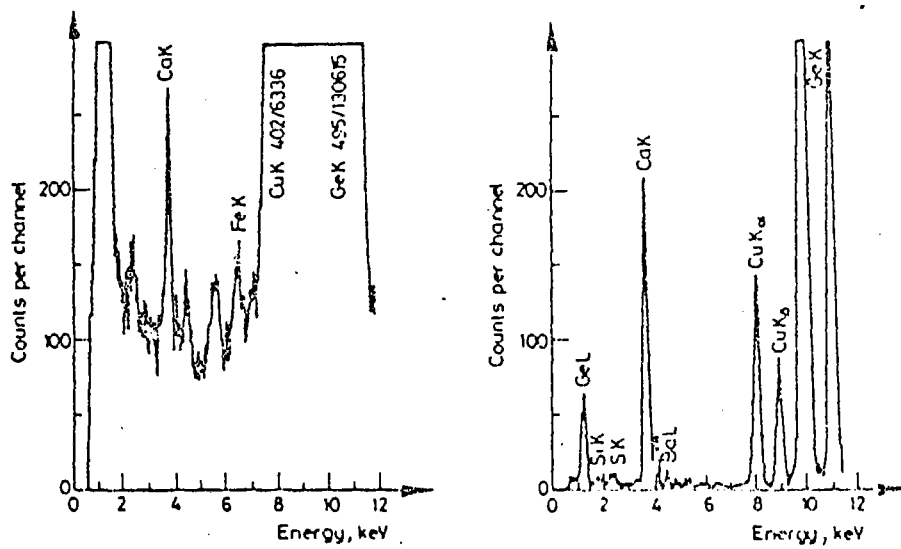


FIGURE IV.10 : Géométrie du montage à incidence rasante (d'après Yoneda et Horiuchi, 1971).



Spectrum of a 12ng Ca sample curve a - $\varphi > \varphi_{crit}$, curve b - $\varphi < \varphi_{crit}$. Operating conditions, Cu-anode 40 kV; 16 mA, 200 s

FIGURE IV.10 bis : Diminution de bruit de fond causée par un travail en incidence rasante (d'après Aiginger et al., 1981).

depuis la publication de référence de Yoneda et Horiuchi en 1971.

Une équipe autrichienne (Wobrauschek et Aiginger, 1975; Aiginger et Wobrauschek, 1981), rapporte en 1981 une limite de détection de 80 pg pour le manganèse, en utilisant un montage à incidence rasante.

Une équipe allemande (Knoth et Schwenke, 1978; Knoth et Schwenke, 1980; Schwenke et Knoth, 1982) a réalisé un perfectionnement technologique du montage à incidence rasante permettant d'obtenir des limites de détection comparables à celles de l'absorption atomique four.

La fluorescence est toujours induite par un faisceau sous incidence rasante. Le point d'importance est que le faisceau d'excitation ne provient pas en droite ligne du tube à rayons X, mais est filtré par double réflexion, elle aussi à incidence rasante, sur deux blocs de quartz poli, avant d'exciter l'échantillon. Un schéma du montage est donné en figure IV.11. Par le choix d'un angle d'incidence approprié sur le premier réflecteur de quartz, cette double réflexion agit comme un filtre passe-bas et élimine la partie haute énergie, non désirable, du rayonnement d'excitation, notamment la bande d'émission de Bremsstrahlung. La figure IV.12 met en évidence l'action de filtre de la réflexion multiple, et la réduction du bruit de fond qui en résulte. L'outil ainsi développé a fait l'objet d'une commercialisation (firme Seifert) et a été confronté aux réalités analytiques par des équipes spécifiques. Une revue récente des applications (1985) est donnée par Michaelis.

IV - 4 . 24-3 dosage du manganèse

L'effet d'un double réflexion du faisceau primaire sur la limite de détection d'un appareillage de fluorescence en incidence rasante est notable, puisque 12 pg de manganèse peuvent être détectés, avec un comptage de 1000 secondes (Knoth et Schwenke, 1980), résultat meilleur que les 80 pg rapportés sur un appareillage ne comportant pas de double réflexion du faisceau primaire (Aiginger et Wobrauschek, 1981).

Dans le cas de l'eau de mer, l'analyse directe des traces, par évaporation d'eau de mer sur le porte échantillon poli, n'est pas réalisable, même en incidence rasante (Knöchel et Prange, 1980). Au classique "effet de matrice", auto-absorption du rayonnement X causé par les majeurs de l'eau de mer, s'ajoute ici le fait que l'eau de mer laisse, en s'évaporant, un dépôt cristallin qui modifie l'état de surface du réflecteur. Ce dépôt entraîne une dispersion du rayonnement X, d'où un accroissement du bruit de fond (Knöchel et Prange, 1980).

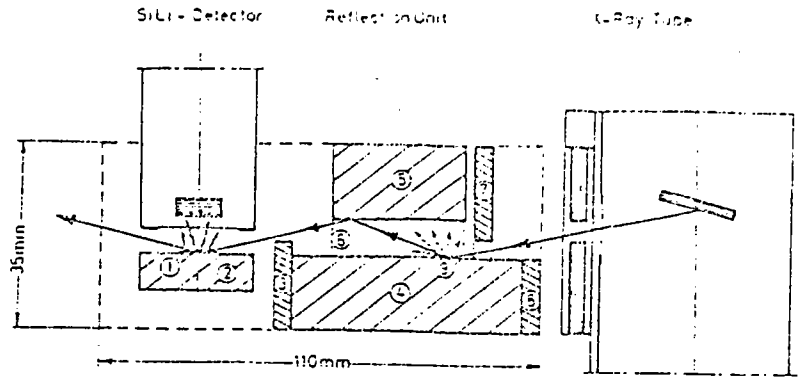


FIGURE IV.11 : Géométrie du montage en incidence rasante avec réflexion multiple (d'après Prange et al., 1985).

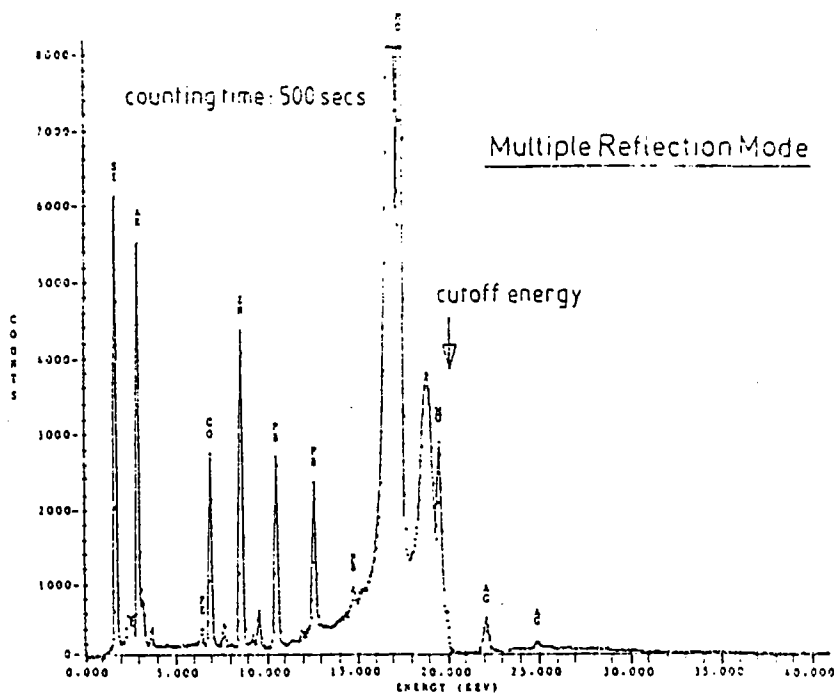
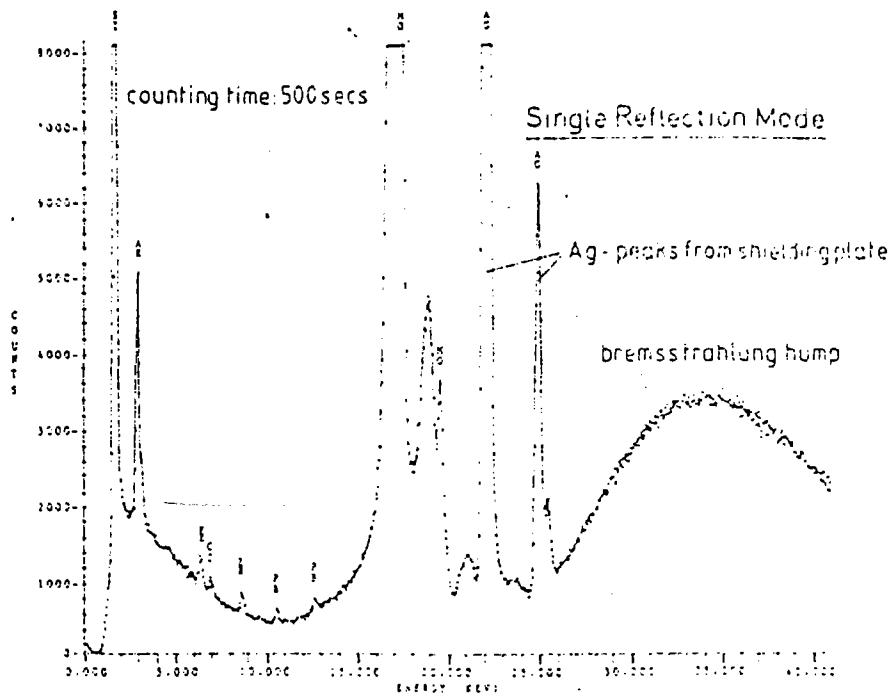


FIGURE IV.12 : Suppression du bruit de fond causée par un travail en réflexion multiple (d'après Schwenke et al., 1982).

Une séparation s'avère nécessaire. Knöchel et Prange (1980 et 1981) opèrent par chromatographie en phase inverse. Les métaux lourds sont sélectivement complexés par des dithiocarbamates. Les complexes formés, peu solubles en phase aqueuse, sont adsorbés sur un milieu lipophile (colonne Chromosorb), puis simultanément élués par une phase organique (chloroforme), d'évaporation aisée sur le porte échantillon.

Testé dans une campagne à la mer, ce protocole a permis la détermination de quelques métaux (Fe, Cu, Zn, Hg, Pb) (Knöchel et Prange, 1980). On notera l'absence du manganèse. Des contrôles par traceur ont mis en évidence le rendement faible de l'étape préparative pour quelques métaux, notamment le manganèse (Knöchel et Prange, 1981). Ce rendement est de l'ordre de 40 % pour Mn, lorsqu'on le complexe avec l'APDC (ammonium pyrrolidinedithiocarbamate). L'emploi d'un autre complexant le sodium dibenzylthiocarbamate, (DBDTC) a permis d'obtenir ultérieurement un meilleur rendement : 88,5 % (Prange et al., 1985).

En utilisant le DBDTC, la limite de détection est de 15 ng/kg, soit mieux que 0,3 nmol/kg pour le manganèse. Ce résultat est obtenu à partir d'un échantillon de 200 ml d'eau de mer, le temps de comptage est de 100 secondes, le temps de percolation de 15 minutes (Prange et al., 1985).

Ces données rendent l'analyse par fluorescence X à incidence rasante et réflexion multiple séduisante pour la reconnaissance hydrothermale du panache Mn dans des actions embarquées. Le caractère récent de ces développements, de 1980 à 1985, et la nécessité d'un appareillage spécifique, encore peu répandu, ne nous l'ont pas fait choisir pour notre étude. Rappelons la date de notre choix : fin 81. Quelques années plus tard le choix aurait pu être différent.

IV - 5 RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

IV - 5 . 1 PRINCIPE

La résonance paramagnétique électronique est une spectroscopie hertzienne, impliquant les sous-niveaux de spin électronique.

Placés dans un champ magnétique, les électrons non appariés voient la dégénérescence de leurs niveaux de spin levée, c'est l'effet Zeeman. La RPE consiste à induire, au moyen d'une onde hyperfréquence, des transitions entre les sous-niveaux de spin ainsi mis en évidence.

Cette technique permet l'identification et la quantification d'espèces paramagnétiques. Les ions des métaux de transition, paramagnétiques, sont notamment observables et quantifiable par RPE, technique qui présente en outre une très bonne sensibilité pour l'ion manganèse (Guilbault et Lubrano, 1968).

IV - 5 . 2 SIGNAL DU MANGANESE

La structure du signal d'absorption RPE de l'ion manganèse en solution est la résultante de trois types de causes :

- 1) La levée de dégénérescence des sous-niveaux de spin, induite par le champ magnétique.
Elle permet d'observer les cinq transitions de spin autorisées, confondues en une seule raie, car les sous-niveaux sont dégénérés à champ nul.
- 2) Une interaction entre les spins des électrons et le spin nucléaire du noyau Mn-55 auquel ils sont rattachés.
Cette interaction, désignée sous le nom d'interaction hyperfine, a pour effet de modifier légèrement le champ magnétique effectivement perçu par l'électron, donc le champ externe à appliquer pour induire la transition de spin électronique.
Pour Mn-55, de nombre quantique nucléaire de spin $I = 5/2$, l'interaction hyperfine donnera naissance à 6 ($2I + 1$) raies. Cette dépendance du nombre de raies hyperfines vis à vis du nombre quantique de spin permet l'identification de l'ion manganèse par RPE (Burgess et al., 1975; Carpenter, 1983). La figure IV.13 compare le spectre RPE de l'ion manganèse avec celui d'autres ions de transition.
- 3) Des processus de relaxation ion - ligand et ion - solvant qui déterminent de manière complexe la largeur des raies du spectre et leur aire (Carpenter, 1983, et références incluses).

IV - 5 . 3 INTERET

Signalé il y a plus de vingt ans, dans une des toutes premières études sur la spéciation du manganèse en eaux naturelles (Morgan et Stumm, 1965), l'intérêt de la RPE pour la détermination spécifique de Mn II, était mis en balance par la nécessité d'un appareillage adapté, et n'avait pas, alors, fait l'objet de développements expérimentaux.

L'application de la RPE au dosage des ions manganoux en eau de mer a récemment été rapportée par Carpenter (1983) dans le cas des eaux interstitielles de sédiment. La limite de détection, 10 ppb, soit 180 nmol/kg ne permet pas d'employer la RPE pour quantifier, sans concentration préalable, le manganèse en eau de mer. Une concentration serait, ici, peu judicieuse car elle priverait la technique de son principal atout qu'est la détermination spécifique d'une forme chimique du manganèse, l'ion manganoux.

L'intérêt nous semble par contre réel d'une étude RPE des fluides hydrothermaux, de forte teneur en manganèse, jusqu'à plusieurs dizaines de ppm, et pour lesquels la forme physico-chimique des éléments présents est mal connue. La faible quantité d'échantillon requis (200 μ l) et la rapidité de réalisation d'un spectre, font de la RPE un outil compatible avec les exigences d'une mission. Son utilisation en mer n'a toutefois pas été rapportée.

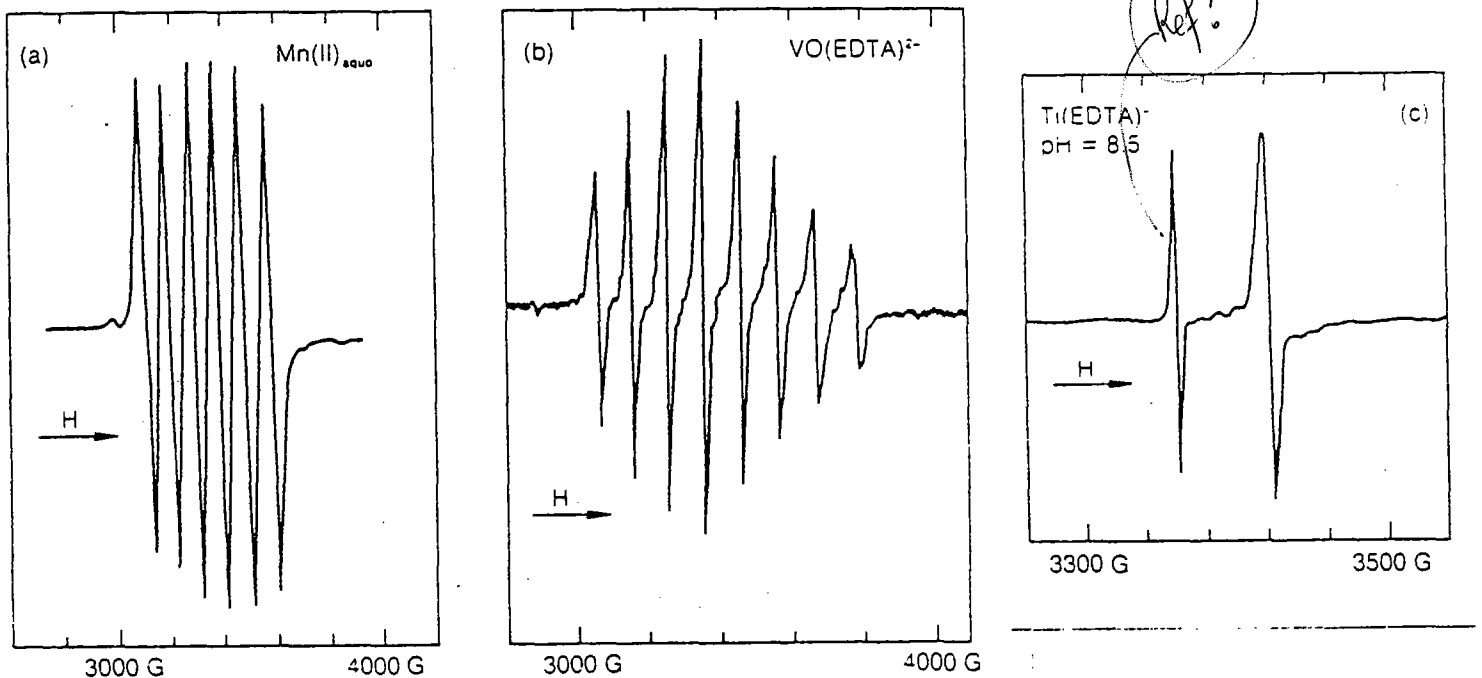
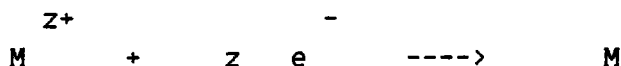


FIGURE IV.13 : Spectre RPE d'ions métalliques libres ou complexés (d'après Burgess et al., 1975).

IV - 6 POLAROGRAPHIEIV - 6 . 1 PRINCIPE

La polarographie est une méthode d'analyse électrochimique qui permet l'analyse des cations métalliques en solution.

Le principe en est la mesure du courant traversant une électrode, historiquement à goutte de mercure tombante, dont le potentiel est imposé et parcourt le domaine d'investigation électrochimique choisi. Les courbes courant-tension ($i - E$) ainsi obtenues sont intrinséquement liées à la nature et à la concentration des espèces électroactives présentes dans la solution. Un ion métallique de valence z , M^{z+} , réduit à l'électrode de travail en métal M (ou en métal amalgamé dans le cas d'une électrode de mercure) selon la réaction



l'est en effet

- 1) à un potentiel caractéristique du couple M^{z+} / M , ce qui permet l'identification des ions présents.
- 2) avec une intensité fonction du flux d'ions M^{z+} parvenant à l'électrode. Au prix d'une agitation reproductible de la solution, ce flux est fonction linéaire de la teneur en ions M^{z+} , ce qui permet la quantification des ions.

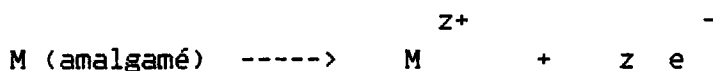
IV - 6 . 2 TRAVAIL EN EAU DE MER

Dans le cas de l'eau de mer, l'analyse polarographique des traces n'est pas a priori gênée par la présence des éléments majeurs. Les ions présents, qui donnent au milieu une force ionique $I = 0,7$, jouent le rôle d'électrolyte support et limitent la résistance ohmique de la solution. Il n'est donc pas besoin d'ajouter un électrolyte support; cette conservation de l'intégrité de l'échantillon exclut une possible source de contaminations, l'apport de l'électrolyte.

La sensibilité des méthodes directes, celles où la réaction d'électrode est une oxydation de l'ion en métal, est par contre insuffisante pour atteindre les teneurs océaniques de fond des éléments traces présents. Cela est le cas de la polarographie courant continu classique, à balayage linéaire en potentiel, tout comme de la polarographie impulsionnelle, dans laquelle un signal

rectangulaire est superposé à la rampe de potentiel, ce qui permet d'abaisser les limites de détection d'un ordre de grandeur environ. On trouvera dans la revue bien documentée de Nürnberg et Valenta (1985), outre une introduction pertinente à la polarographie en milieu marin, les limites de détection de différentes techniques polarographiques, pour l'ion cadmium. Ces limites sont dans la gamme 10 - 100 nmol/kg, en polarographie directe, pour les métaux couramment dosés.

Pour les plus basses teneurs, une concentration s'impose. Elle est élégamment réalisée, sans risque de contamination, par voie électrochimique. Les ions métalliques sont réduits en leurs métaux qui s'amalgament à l'électrode, et s'y concentrent, lors de l'électrolyse de la solution, menée à un potentiel suffisamment négatif. Un balayage à des potentiels anodiques permet l'oxydation des métaux amalgamés selon



et la quantification indirecte des ions présents dans l'échantillon.

Cette technique de voltamétrie à redissolution anodique est, à plus d'un titre, adaptée à l'analyse océanographique des traces.

- * Du fait de la concentration in situ, réduisant les manipulations et limitant les apports externes, les contaminations peuvent être très faibles, point séduisant pour les métaux ubiquistes tels que le plomb, (Mart, 1983).
- * L'emploi d'électrodes sensibles, en carbone vitreux notamment, allié à un travail en mode impulsional permet d'atteindre une limite de détection de l'ordre du dixième de nmol/kg (Nürnberg et al., 1975).
- * Le travail à la mer est réalisable jusqu'aux conditions extrêmes pouvant être rencontrées sur un navire océanographique brise-glace (Mart, 1983).

Seulement quatre métaux Zn, Cu, Cd, Pb, sont couramment dosés en milieu marin par polarographie. Le fait est rapporté dans la revue de Nürnberg et Valenta (1975), tout comme dans des travaux plus récents (Nürnberg et Valenta, 1983; Charlou, 1983).

IV - 6 . 3 DETERMINATION DU MANGANESE

La détermination polarographique du manganèse en eau de mer n'a fait l'objet que d'un nombre très réduit d'études. Les premiers travaux utilisent

une méthode polarographique directe, donc de sensibilité insuffisante pour les teneurs présentes en eaux océaniques. Davison (1977) dose l'ion manganéux jusqu'à 2 $\mu\text{mol/kg}$ en eaux douces anoxiques par polarographie courant continu, alors que Knox et Turner (1980) et Knox et al. (1981), travaillant en eaux estuariennes, parviennent à doser 180 nmol/kg par polarographie impulsionnelle.

Seules les méthodes voltamétriques, qui comportent une préconcentration électrochimique à l'électrode, présentent une sensibilité suffisante.

Partant du fait que le manganèse ne forme pas d'amalgame (fait non justifié, et en opposition avec les données présentées par Lamure dans sa monographie, en 1962), la société Metrohm (1980) propose une méthode originale où la concentration s'effectue dans le domaine anodique, sur électrode à pâte de carbone. L'ion manganéux est oxydé en Mn IV, déposé à l'électrode sous forme de dioxyde de manganèse, lequel est ensuite réduit, et quantifié lors d'un balayage cathodique. La limite de détection en eaux naturelles atteint 9 nmol/kg , mais les auteurs observent qu'une salinité élevée provoque une réduction de la hauteur des pics. Cela rend la méthode peu apte à des déterminations en eau de mer, lesquelles ne sont d'ailleurs pas évoquées dans l'article.

Ce n'est qu'en 1982 qu'est rapportée, pour la première fois, la détermination du manganèse en eau de mer aux teneurs océaniques. Utilisant une électrode à film de mercure, et travaillant en redissolution anodique, et mode impulsionnel (DPASV), O'Halloran obtient une limite de détection meilleure que 0,2 nmol/kg .

Deux types d'interférences ont été rencontrés :

- 1) d'une part la vague de l'hydrogène, correspondant à la réduction de H^+ en H_2 , et qui borne à potentiel négatif le domaine d'électroactivité de la solution, masque le pic du manganèse si l'on travaille aux pH acides imposés par la conservation de l'échantillon. Le travail à pH 7,5, par l'adjonction d'un tampon tétraborate, préalablement purifié par électrolyse, permet de déplacer la vague de l'hydrogène. On voit, sur la figure IV.14 qu'elle reste néanmoins adjacente au pic du manganèse.
- 2) d'autre part, la formation de composés intermétalliques à l'électrode, entre le manganèse et d'autres métaux amalgamés a pour effet de diminuer l'intensité du signal manganèse. Le fait est surtout sensible avec les ions Co II, Cr II, Ni II, Cr III et Cu II. Pour ce dernier élément, il a été observé que la présence d'une quantité au moins égale de Zn II élimine l'interférence. Dans le cadre de l'analyse d'un échantillon prélevé dans le panache, Ni et Cu ne sont toutefois pas

susceptibles d'interférer. On sait en effet que ces éléments précipitent très rapidement sous forme de sulfures quand ils sont émis par les sources thermales; ils ne sont donc pas présents dans le panache.

Le temps total d'analyse, incluant dépôt du film de mercure, dégazage et électrodéposition s'élève à une quinzaine de minutes, dont 10 pour le seul dégazage. Cela reste compatible avec nos contraintes d'analyse prospective. On notera que O'Halloran ne fait pas mention d'ajouts dosés. L'emploi d'un tel étalonnage augmenterait la durée de l'analyse.

S'inspirant des travaux de O'Halloran, Eskilsson et Turner ont tout récemment présenté (1984) une méthode d'analyse polarographique du manganèse, automatisée par injection de flux. La figure IV.15 en représente le schéma de principe ainsi qu'un détail de la cellule de travail.

Deux modifications pertinentes des conditions de O'Halloran ont facilité l'automatisation :

- 1) L'emploi d'une solution saturée de bromure de calcium comme électrolyte lors du balayage anodique de redissolution, au lieu de conserver l'échantillon, comme c'est le cas dans une méthode manuelle. Si l'on conserve l'échantillon celui-ci doit avoir été dégazé, pour éviter l'interférence de l'oxygène. La faible solubilité de l'oxygène dans une solution saturée de bromure de calcium permet, ici, de s'affranchir d'un dégazage, tout en limitant une consommation inutile d'échantillon.
- 2) L'élimination du film de mercure par un procédé non plus mécanique, mais chimique, l'oxydation douce par une solution d'iodo-iodure. La reproductibilité de l'état d'électrode s'en trouve probablement accrue. On notera que, dans le cas d'un échantillon d'eau de mer, la purification de l'électrode par électrolyse des métaux amalgamés est impossible. La présence des ions chlorures entraîne la formation d'un dépôt de chlorure mercurieux insoluble (calomel) sur l'électrode à film de mercure si l'on tente d'effectuer l'électrolyse.

La durée totale du cycle analytique est d'une douzaine de minutes, non compris l'éventuel dégazage, ou l'éventuel étalonnage en ajouts dosés. La limite de détection, 2 nmol/kg est moins bonne que les 0,2 nmol/kg rapportés par O'Halloran mais satisfait à notre cahier des charges. Abaisser cette limite paraît envisageable, au prix d'une consommation nettement plus importante d'échantillon. Le volume utilisé est de l'ordre de 30 ml quand la limite de détection atteint 2 nmol/kg.

La voltamétrie à redissolution anodique nous apparaît, au vu des

publications de O'Halloran ou de Eskilsson et Turner comme une méthode capable de détecter en mer le panache hydrothermal. La date des publications, respectivement 1982 et 1984, postérieure à notre propre choix de méthodes, explique que nous n'ayons pas expérimenté cette technique.

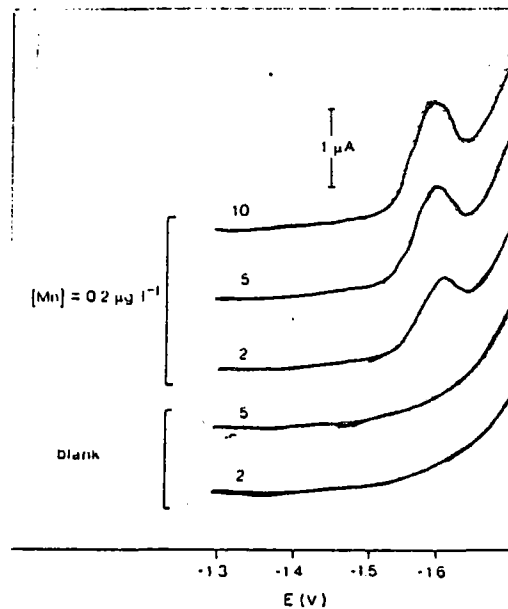


FIGURE IV.14 : Dosage polarographique du manganèse en eau de mer océanique : influence de la vitesse de balayage en potentiel, de 2 à 10 mV/s (d'après O'Halloran, 1982).

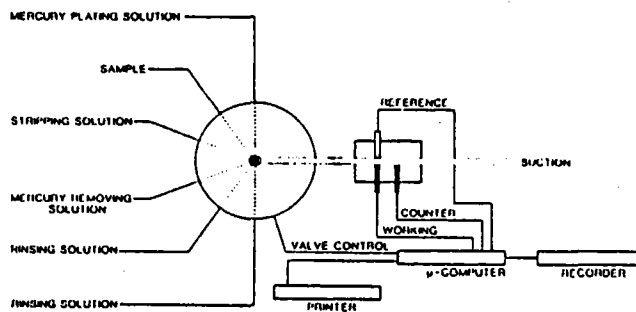


Fig. 1. Block diagram of the p.s.a. flow system.

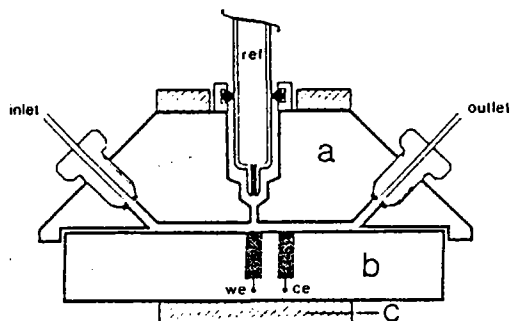


Fig. 2. P.s.a. flow cell: (a) perspex block with reference electrode compartment and 1-mm flow channel; (b) teflon block containing glassy carbon working (we) and counter (ce) electrodes; (c) clamp to hold cell together.

FIGURE IV.15 : Analyse automatisée du manganèse en eau de mer : schéma du système de Eskilsson et al. (1984), et détail de la cellule.

IV - 7 ABSORPTION ATOMIQUE et autres spectrométries atomiques

IV - 7 . 1 PRINCIPE

La spectrophotométrie d'absorption atomique, couramment désignée absorption atomique (AA) met à profit la propriété qu'a tout atome libre d'absorber un photon lorsqu'il passe de l'état fondamental à un état excité. Les niveaux des transitions électroniques impliquées étant quantifiés, la longueur d'onde du rayonnement absorbé est propre à chaque élément et en permet ainsi la détermination spécifique.

Répondue dans les laboratoires d'analyse, au titre de méthode de "première intention" dans l'analyse des traces métalliques, l'absorption atomique s'est substituée à la spectrographie d'émission atomique, jugée obsolète, et de mise en oeuvre plus complexe. L'AA permet, pour certains éléments et dans les configurations les plus performantes, d'atteindre des limites de détection inférieures :

- au picogramme (10^{-12} g) en valeur absolue,
- au dixième de ppb (0,1 ng/g) en concentration, avec un échantillon de 10 μ l.

C'est notamment le cas pour le manganèse. L'appareil que nous avons utilisé (spectromètre Varian AA 275 + four graphite CRA 90), est présenté par son constructeur comme ayant une limite de détection absolue de 0,6 pg pour le manganèse (Culver, 1975). Il faut toutefois prendre garde au fait que la limite de détection, en AA, n'est en aucune façon une constante propre à l'élément, mais dépend étroitement de la complexité chimique de l'échantillon à analyser. La matrice eau de mer est à cet égard fortement pénalisante (Ediger et al., 1974; L'vov, 1978; Sturgeon et al., 1979; Carnrick et al., 1981). La limite de détection effective d'un élément dans un échantillon salin peut se trouver plusieurs ordres de grandeur au dessus de celle propre à l'appareillage. La limite de détection est aussi largement tributaire du procédé mis en oeuvre pour créer le gaz d'atomes libres. Flamme et four électrique sont les deux procédés d'atomisation rencontrés sur les appareils commerciaux. La torche à plasma, elle, tend à se répandre mais son usage est limité aux techniques d'émission et de fluorescence atomiques.

IV - 7 . 2 ABSORPTION ATOMIQUE FLAMME

IV - 7 . 21 ANALYSE DIRECTE

La première application de l'AA au dosage de traces en eau de mer est, dès 1962, le fait de Fabricand et al. qui rapportent, outre le dosage du manganèse,

celui d'autres métaux de transition, Cu, Fe, Ni, Zn. L'atomisation est réalisée par aspiration directe de l'eau de mer dans une flamme air - acétylène sur un appareil de leur conception.

La performance analytique, rapportée par Fabricand et al. appelle de notre part une remarque.

La limite de détection effective ne figure pas dans la publication. On peut néanmoins l'estimer égale, ou inférieure, à 17 nmol/kg puisqu'un point expérimental de la droite d'étalonnage du manganèse existe à cette concentration. Si nous comparons cette valeur à celle d'instruments commerciaux plus récents, eux aussi à atomisation par flamme, on remarque que ceux-ci ne possèdent qu'une limite de détection plus élevée, d'au moins un ordre de grandeur. Les valeurs données par les constructeurs varient en effet de 380 nmol/l (Sté Pye- Unicam, 1973) à 540 nmol/l (Sté Perkin-Elmer, 1982).

Nous sommes surpris de la sensibilité annoncée 10 ans auparavant par Fabricand et al. (1962). Elle peut s'expliquer par le travail à des absorbances très faibles : $D = \text{Log } I^0/I = 0,0007$ pour (Mn) = 17 nmol/l. Une absorbance si faible est proche du niveau de bruit d'un spectrophotomètre actuel. Cela peut expliquer la faible reproductibilité observée par Fabricand et al., seulement 25 %, alors que celle des appareils actuels est de l'ordre de 1 % .

Nous n'avons pas trouvé mention d'une utilisation ultérieure de l'analyse directe des traces en eau de mer par AA flamme. Dans des travaux postérieurs, Brooks et al. (1967), puis Smith (1972) mettent en question les limites de détection de Fabricand et al. .

IV - 7 . 22 PRECONCENTRATION CONVENTIONNELLE

Les rares analyses par absorption atomique flamme qui seront rapportées dans les quinze ans suivant les travaux de Fabricand et al. auront pour étape obligée une phase de concentration. Ce peut être par une classique chélation / extraction (Brooks et al., 1967), ou au moyen de résines échangeuses d'ions, outil de développement plus récent (Riley et Taylor, 1968a, 1968b; Smith, 1974; Chester et Stoner, 1974). Nous ne détaillerons pas les méthodes. Elles nécessitent en effet le traitement de volumes importants d'eau de mer, depuis 500 ml pour Smith, jusqu'à de 1 à 10 litres pour Riley et Taylor. La durée de l'étape de préconcentration varie de quelques heures à plus d'une journée. La sensibilité de l'atomisation par flamme oblige en effet à un fort taux de concentration. Les modes opératoires présentés ne sont pas compatibles avec notre exigence d'analyse rapide en mer.

IV - 7 . 23 PRECONCENTRATION AUTOMATISEE PAR INJECTION DE FLUX

Depuis 1978, la quasi totalité des dosages de traces en eau de mer s'effectue avec un appareil d'AA four, point traité dans la section suivante. Néanmoins, de toutes récentes réalisations d'analystes suédois et danois, liés à une préconcentration par injection de flux, technique présentée plus en détail dans la section III - 6. 32, ont permis la concentration rapide, suivie de l'analyse immédiate par AA flamme, de traces métalliques, à des teneurs pouvant être inférieures au dixième de nmol/kg (Nord et Karlberg, 1983; Olsen et al., 1983; Bengtsson et Johansson, 1984; Malamas et al., 1984; Fang et al., 1984).

Nord et Karlberg (1983), fidèles à une séparation par chélation / extraction avec deux phases liquides cocirculantes, plafonnent de ce fait le facteur de concentration aux alentours de 10 - 15. Pour les métaux dosés, excluant Mn, la limite de détection est de quelques dizaines de nmol/kg, en matrice eau douce. La méthode n'est pas directement applicable à l'analyse en eau de mer car l'emploi de l'APDC comme chélatant ne permet pas d'extraire le manganèse de l'eau de mer (Sturgeon et al., 1980). Les auteurs n'envisagent pas le remplacement, a priori réalisable, de l'APDC par l'hydroxy-8 quinoléine, qui permet l'extraction du manganèse en eau de mer (Klinkhammer, 1980a).

Bengtsson et Johansson (1984) proposent une variante de la méthode précédente, adaptée à une détection par AA four, au prix d'une seconde extraction liquide / liquide, automatisée elle aussi par injection de flux. L'extraction en retour des traces transfère celles ci de la phase organique, où elles sont complexées par les ligands carbamates, à une phase aqueuse, où elles sont présentes sous forme d'ions libres. Sans incidence sur le taux de concentration, qui reste de l'ordre de 10 - 15, la seconde extraction permet simplement l'injection dans le four d'un échantillon aqueux. Il faut toutefois noter :

- 1) que la méthode de Bengtsson et Johansson n'a pas été appliquée à l'analyse d'échantillons salins,
- 2) que, de l'avis même des auteurs, l'interface entre une préconcentration en continu et un prélèvement discret des échantillons pour l'AA four demande à être améliorée,
- 3) que la réalisation d'une extraction liquide / liquide automatisée est assez délicate (Nord et Karlberg, 1980, 1983).

D'autres équipes, quant à elles, utilisent une colonne de petites dimensions chargée, soit d'une résine échangeuse d'ions Chelex 100, soit d'un

chélatant immobilisé sur une phase solide (hydroxy-8 quinoléine sur silice). Seules deux publications, émanant d'une même équipe danoise, présentent l'analyse des traces en eau de mer (Olsen et al., 1983; Fang et al., 1984).

Le procédé le plus performant, décrit par Fang et al. (1984) est une amélioration du dispositif proposé par Olsen (1983) et est représenté figure IV.16.

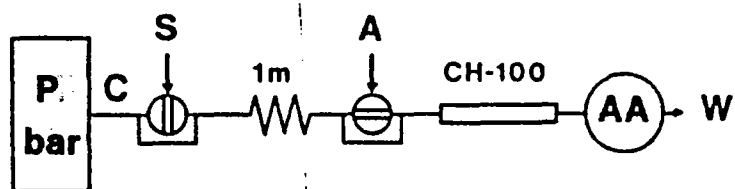
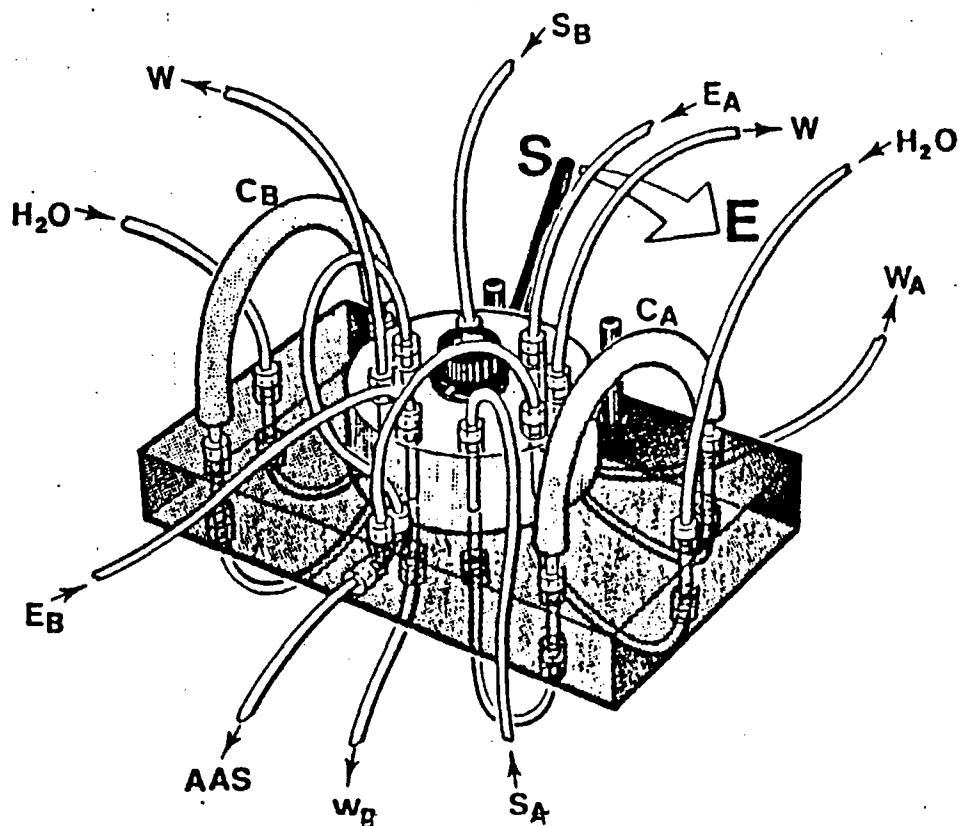
Une microcolonne, garnie de résine Chelex 100 (35 mg de résine sous forme ammonium) concentre pendant 100 secondes les traces présentes dans l'échantillon salin, tamponné, qui la percole. L'acide nitrique 2N, qui élue la colonne pendant les 10 secondes suivantes, est envoyé, en ligne, sur le nébuliseur d'un appareil d'AA flamme. Le signal d'absorption produit, transitoire, est enregistré. Il est fonction linéaire de la teneur en élément trace.

Les limites de détection sont de l'ordre du dixième de nmol/kg pour les métaux étudiés, Cu, Cd et Zn, amélioration notable sur les résultats de Olsen et al. (1983). Ce dernier, avec une sensibilité de quelques dizaines de nmol/kg limitait l'emploi de sa méthode à la détection de zones polluées. Fang peut détecter les valeurs côtières ou estuariennes. De plus, chez celui-ci, l'emploi de deux colonnes travaillant en alternance permet d'assurer une cadence analytique de 60 échantillons à l'heure.

Dans aucune de ces deux publications le manganèse n'a été étudié, son intérêt écologique étant faible. Le comportement des ions manganoux vis à vis de la Chelex 100 est toutefois bien connu, grâce à la mesure des constantes d'équilibre par Leyden et Underwood (1964), et grâce aux séparations expérimentales métaux de transition / alcalins et alcalino-terreux réalisées par Kingston et al. en eau de mer (1978). Cela permet d'envisager la concentration du manganèse sur microcolonne, avec un taux de concentration analogue à celui des métaux étudiés (facteur 100). La limite de détection effective du manganèse pourrait atteindre le dixième de nmol/kg.

La méthode satisfait à notre cahier des charges, mais son utilisation à la mer nous semble très difficilement envisageable. Une atomisation par flamme et non par four est en effet nécessaire car

- 1) l'analyse de l'éluat doit être réalisée en continu si l'on veut détecter la surconcentration transitoire en traces qui se produit durant l'élution, or l'atomisation four traite les échantillons de manière discrète.
- 2) Le processus de concentration, proche de celui décrit par Riley et Taylor (1968 a et b) est des plus simples. Il ne vise pas à une séparation poussée de la matrice. Seule l'atomisation par flamme peut



(P, pump; C, carrier; S, sample; A, eluent; CH-100, Chelex column; AA, a.a.s. W, waste.)

FIGURE IV.16 : Vue grandeur nature, et schéma de principe du dispositif de concentration réalisé par Fang et al. (1984). On notera la petite taille des colonnes (CA et CB).

traiter en routine l'éluat à forte charge ionique qui est obtenu.

- 3) la cadence d'un échantillon par minute n'est pas réalisable en AA four lorsqu'un traitement chimique ou thermique complexe est requis, comme ce serait le cas ici pour séparer les traces de leur matrice (Carnrick et al., 1981).

Le comportement à la mer d'un appareil d'AA flamme pose problème. Le laboratoire de géochimie de l'Ifremer a testé à la mer un spectrophotomètre d'AA flamme qu'il utilisait en routine à terre. Il n'a pas été possible d'obtenir une ligne de base stable, avant même d'allumer la flamme, du fait des mouvements du navire. L'appareil fournissait un enregistrement de la houle, cela en a rendu l'emploi impossible (Charlou, 1981, comm. pers.).

On notera toutefois que des appareils d'absorption atomique FOUR, de conception plus récente, ont été utilisés à la mer avec succès. Citons les missions allemandes Geometep (1983) et la mission de Rona et Klinkhammer en 1985 sur la zone TAG. Le comportement satisfaisant des appareils d'AA four utilisés laisse bien augurer de l'emploi d'un éventuel appareil à atomisation flamme récent. Cela ne préjuge toutefois en rien de la stabilité de la flamme elle-même, préalable indispensable à l'utilisation de l'appareil.

En conclusion, les méthodes de microanalyse, par séparation sur microcolonne et détermination par AA flamme, nous semblent bien adaptées à notre problème du fait de leur performances analytiques (1/10 nmol/kg) et de leur rapidité (2 minutes). Toutefois leur caractère récent réserve des inconnues pour ce qui est 1) de l'analyse effective du manganèse, qui n'a pas été étudiée, 2) du comportement à la mer d'un appareil d'AA flamme, 3) de la facilité avec laquelle la technique décrite, très spécifique, peut être dupliquée. La publication de référence (Fang et al.) datant de 1984, nous n'avions pas connaissance de ce type de méthode lors de nos propres choix. Nous n'avons donc pas utilisé cette méthode.

IV - 7 . 3 ABSORPTION ATOMIQUE FOUR

IV - 7 . 31 Particularités

Le chauffage par effet Joule de l'échantillon à analyser est un mode d'atomisation, développé dans les années 1970, qui s'est généralisé du fait de ses performances. Cette atomisation électrothermique est le plus souvent réalisée par le chauffage d'un tube creux, en matériau résistant, dans lequel un faible volume de l'échantillon à analyser a été introduit. Nous nous intéresserons principalement à ce type d'atomisation par four; les réalisations utilisant le chauffage d'un filament sur lequel une goutte d'échantillon a été déposée sont marginales et non commercialisées.

L'intérêt premier de l'atomisation par four réside dans son bon rendement. Ce procédé est plus performant que la flamme pour générer un gaz d'atomes libres, notamment du fait du confinement de l'échantillon et de sa vapeur dans le volume limité du four. Le gain en limite de détection atteint généralement deux ordres de grandeurs. Pour bon nombre de métaux de transition, la limite de détection absolue est inférieure au picogramme. Ce gain en sensibilité s'obtient en outre

- avec un volume réduit d'échantillon, couramment inférieur à 50 μ l,
- en s'affranchissant de la source d'instabilité optique qu'est la flamme.

Les limites de l'atomisation four viennent de sa grande sensibilité à l'environnement matriciel. La tâche des analystes a été, durant la dernière décennie, d'abaisser les limites de détection effectives des échantillons au niveau des limites de détection intrinsèques de l'appareillage. En témoigne la revue de Horlick (1984) riche de plus de 700 références, tout comme celle plus structurée de Koirtjohann et Kaiser (1982).

IV - 7. 32 ANALYSE DIRECTE

La détermination du manganèse en eau de mer sans préconcentration est le fait de quelques analystes. La plupart utilisent un four graphite, que ce soit pour analyse immédiate (Ediger et al., 1974; Sturgeon et al., 1979; Carnrick et al., 1981; Grobanski et al., 1984; Hudson et al., 1984), ou analyse après modification de matrice (Mc Arthur, 1977; Sturgeon et al., 1979; Montgomery et Peterson, 1980; Tominaga et al., 1985). L'atomisation sur filament a aussi été rapportée (Newton et Davis, 1975; West et al., 1979).

Les performances des méthodes directes sont étroitement liées à celles de

l'appareillage, tout particulièrement le type de four utilisé et la nature de la correction des absorptions non spécifiques. Extrapoler les résultats obtenus sur un four d'un type donné à un autre type de four est hasardeux. On notera la place particulière occupée par les chercheurs propres à un constructeur : Ediger, Carnrick, Manning et Slavin, qui travaillent dans les laboratoires de la firme Perkin Elmer.

IV - 7 . 32-1 sans modification de matrice

Nous traitons ici le cas de l'analyse directe de l'eau de mer sans modification de matrice, domaine quasi exclusif des chercheurs de Perkin Elmer. L'appareillage utilisé provient de ce constructeur. Pour éviter les redites, nous n'en ferons pas mention lorsque nous citerons le four utilisé. Il s'agit, dans tous les cas d'un four avec circulation gazeuse interne, qui permet une plus grande homogénéité de température, et limite la formation de points chauds qui induisent une atomisation hors équilibre thermodynamique, de ce fait plus sensible aux interférences (L'vov, 1978).

Dès 1974, Ediger rapporte pour Mn une limite de détection de 10 nmol/kg en eau de mer, avec le four HGA 2100, sans mentionner de protocole opératoire.

En 1980, Montgomery et Peterson utilisent ce même four pour l'analyse du manganèse et déplorent l'existence d'une variation de sensibilité selon le lot du tube graphite. Un lot étudié présente une sensibilité 5 à 10 fois inférieure aux autres lots testés. En outre le comportement lors du vieillissement varie selon le lot. Un revêtement pyrolytique déficient semble en être la cause. Montgomery et al. en viennent à recommander l'injection d'eau de mer diluée.

Sturgeon et al. (1979) rapportent l'analyse en eau de mer de plusieurs métaux, dont Mn, sur un four HGA 2200, avec et sans modification de matrice par le nitrate d'ammonium. L'analyse directe, sans modification matricielle, est recommandée pour le manganèse; elle permet une limite de détection de 4 nmol/kg.

Carnrick et al. rapportent une limite de détection de 0,4 nmol/kg en 1981, par l'utilisation combinée d'une plate-forme de L'vov et d'une correction de fond par effet Zeeman. L'équipement est le système Zeeman 5000.

* La plate-forme de L'vov est un plateau de graphite, placé à l'intérieur du four, sur lequel est déposé l'échantillon (L'vov, 1978). Du fait du mauvais contact thermique entre le tube et la plate-forme, qui est simplement posée, cette dernière monte en température plus lentement que le reste du four. Situé sur la plate-forme, l'échantillon est ainsi vaporisé dans un milieu dont la

température est :

- 1) supérieure, il n'y a pas de perte de matière par dépôt sur paroi froide,
- 2) spatialement homogène (l'équilibre thermique est atteint), donc l'ensemble de l'échantillon bénéficie des conditions optimales d'atomisation.

On notera que la méthode est de réalisation plus aisée que les protocoles expérimentés par Manning et al. (1979, 1980) qui comportent l'introduction de l'échantillon - préalablement carbonisé - dans le four à la température d'atomisation. L'inertie thermique de l'ensemble four + plate-forme entraîne toutefois un signal d'absorption assez large, ce qui amène Carnrick et al. à effectuer une mesure d'absorbance intégrée (aire du pic). Pour des teneurs en manganèse inférieures à 40 nmol/kg, la correction des absorptions non spécifiques par effet Zeeman est nécessaire.

Le dosage du manganèse rapporté par Carnrick et al. (1981) est riche de possibilités géochimiques. L'absence de tout traitement chimique amont réduit les causes de contaminations. La limite de détection mentionnée, 0,4 nmol/kg, est très proche des valeurs océaniques de fond rapportées en 1980 par Landing et Bruland, 0,2 nmol/kg, tout en leur restant supérieure.

Le facteur temps doit toutefois être mentionné. Le domaine dans lequel nous recherchons des anomalies (0 - 40 nmol/kg) est celui où une correction Zeeman est nécessaire. Or la limite de détection de 0,4 nmol/kg est obtenue grâce à un volume d'échantillon de 75 μ l, fractionné en aliquotes de 25 μ l, qui doivent subir individuellement le traitement thermique précédant l'atomisation. La durée d'une analyse est de 30 minutes. L'analyse d'une palanquée de 12 bouteilles (plus seulement deux standards) nécessite 7 heures, si l'on requiert toute la sensibilité de l'appareil, dont le comportement à la mer ne nous est pas connu. La durée d'analyse peut toutefois être ramenée à quelques heures, si on n'exige pas une limite de détection aussi basse que 0,4 nmol/kg.

Remarquons, enfin, que les publications traitant de l'analyse directe sans modification de matrice sont le fait d'équipes de filiation " analytique ". Nous ne connaissons qu'une publication " géochimique " qui en fasse mention. Hudson et al. (1985) rapportent le dosage, à terre, du manganèse présent dans les panaches hydrothermaux sur un four HGA 400, par injection directe, avec correction des absorptions non spécifiques par lampe au deutérium. La limite de détection est de 2 nmol/kg, la reproductibilité de 10 %. Nous avons, à titre de comparaison essayé de doser l'eau de mer par injection directe, dans le four dont nous disposons (CRA 90 Varian), qui ne comporte pas de balayage gazeux interne. 180 nmol/kg de manganèse ne sont pas détectées, même après

optimisation des paramètres thermiques.

IV - 7. 32-2 avec modification de matrice

La modification de matrice a pour objet de faciliter l'élimination d'une matrice interférante, le plus souvent en abaissant sa température de volatilisation.

L'addition de nitrate d'ammonium, pour modifier la matrice eau de mer, a été plusieurs fois rapportée (Mc Arthur, 1977; Sturgeon et al., 1979; Montgomery et al., 1980). Le nitrate d'ammonium permet la volatilisation des éléments interférents sodium et chlore, sous forme de nitrate de sodium et de chlorure d'ammonium, à une température bien inférieure à celle qui est nécessaire pour volatiliser NaCl.

Pour ce qui est des performances analytiques, Mc Arthur (1977) rapporte une limite de détection de 4 nmol/kg, tout comme Sturgeon et al. (1979). Cette dernière équipe a toutefois observé, avec le four HGA 2200, une dégradation du signal d'absorbance par rapport à un travail sans modification matricielle. Montgomery et al. (1980) ont remarqué une attaque assez rapide du revêtement pyrolytique du tube graphite. Cela amène une diminution de la sensibilité vers une valeur constante, égale à celle d'un tube non pyrolytique.

Une mission de prospection allemande sur zone hydrothermale (Geometep, 1983) a pu doser le manganèse en eau de mer avec une limite de détection de l'ordre de 20 nmol/kg, par ce type de modification matricielle.

D'autres composés, généralement des oxydants, ont été utilisés comme agents modificateurs de matrice, sur des bases le plus souvent empiriques. Tominaga et al. (1985) en mentionnent les principaux et présentent les résultats obtenus par addition d'acide ascorbique lors de la détermination du manganèse en eau de mer. La limite de détection, sur Perkin Elmer 5000, équipé d'un four HGA 500 est de 2 nmol/kg.

Nous n'avons pas expérimenté l'analyse directe de Mn avec modification matricielle.

IV - 7 . 33 Analyse après concentration - extraction

La détermination du manganèse en eau de mer après concentration et de séparation matricielle est le fait de la plupart des équipes géochimiques.

Historiquement, de nombreux composés ont été rapportés pour l'extraction et la concentration des traces métalliques (une compilation en est esquissée dans Water Research Center, 1979). Par contre, pour ce qui est de l'analyse récente - postérieure à 1977 - du manganèse par AA four, on observe que la concentration est le fait quasi exclusif de deux méthodes:

- 1) Chélation par l'hydroxy-8 quinoléine, suivie d'une double extraction, par le chloroforme puis l'acide nitrique. (Klinkhammer, 1980a pour une première description. Klinkhammer, publications ultérieures, Landing et Bruland, 1980; Campbell et Yeats, 1982 pour l'utilisation géochimique)
- 2) Fixation sur résine échangeuse d'ions Chelex 100, puis élution par l'acide nitrique, après élimination des ions interférents. Kingston et al. (1978) et Sturgeon et al. (1980) décrivent les méthodes, appliquées à la détermination océanique du manganèse par Martin et Knauer (1980) et Jones et al. (1981).

En employant la Chelex 100, les taux de concentration varient de 10 à 100, selon le volume d'eau de mer (Kingston et al.). La méthode à l'hydroxy-8 quinoléine décrite par Klinkhammer (1980a) permet des taux de concentration de 90 à 180. Le rapport volumique échantillon / éluat est encore supérieur, de 150 à 250, mais le taux de concentration prend en compte un rendement d'extraction inférieur à l'unité.

On notera que dans ces deux méthodes l'éluat final est une solution d'acide nitrique, matrice n'interférant pas dans une atomisation par four. Lors de l'analyse de l'éluat, la limite de détection effectivement obtenue est ainsi égale à la limite de détection intrinsèque de l'appareil. On sait que cette dernière est quasi constante, ne dépendant que peu de la marque ou du type d'appareil, et vaut environ 1 picogramme pour le manganèse (Culver, 1975; Grobanski et al., 1984). L'indépendance de ces méthodes vis à vis de l'instrument d'analyse n'a pu qu'en favoriser le développement.

Nous n'avons pas choisi ces méthodes pour un travail à la mer, cela pour deux raisons. Outre les incertitudes déjà mentionnées sur le fonctionnement à la mer d'un spectrophotomètre d'absorption atomique, nous ne souhaitons pas, en 1981, devoir réaliser une concentration en mer sans avoir acquis une expérience personnelle du degré de contamination susceptible d'y être rencontré. Klinkhammer fut le premier, en 1985, à réaliser à bord concentration

puis analyse par AA four, pour la détermination du manganèse. Nous avons utilisé pour notre part utilisé l'AA four après concentration, à terre, pour contrôler les résultats acquis en mer par colorimétrie.

IV - 7 . 34 Atomisation par filament

Quelques développements instrumentaux utilisant un filament chauffé pour réaliser l'atomisation de l'échantillon ont été rapportés (Newton et al., 1975; Garnys et al., 1979; West et al., 1979; Wolff et al., 1981).

Les filaments employés sont en tungstène ou en-alliage tungstène-rhénium, à faible pourcentage de rhénium. Les différences entre les méthodes décrites portent sur l'introduction de l'échantillon qui peut se faire :

- 1) par simple dépôt d'une goutte (1 microlitre) sur le filament, mais la méthode est de faible sensibilité, (Garnys et al., 1979).
- 2) par immersion du filament, préalablement activé par chauffage, dans la solution (Newton et al., 1975; West et al., 1979; Wolff et al., 1979) Les limites de détection varient de 0,02 nmol/kg pour le cuivre en neige arctique, milieu à faible teneur matricielle (Wolff et al.), à 40 nmol/kg pour le manganèse en eau de mer (West et al.).
- 3) par électrodéposition des métaux sur le filament. Newton et al. rapportent une limite de détection de 0,1 nmol/kg pour Mn en eau de mer, sans indiquer toutefois s'il s'agit d'une analyse effective ou d'extrapolations à partir d'autres matrices. Nous nous étonnons que Newton et al. ne présentent aucune d'analyse d'échantillon naturel, et n'avons pas trouvé mention d'analyses ultérieures utilisant ce procédé.

Les développements instrumentaux que nous venons de mentionner ont été réalisés sur des montages de recherche, non commercialisés, et ne présentant pas d'automatisation. Ce fait, et l'absence d'analyse effective en milieu naturel, nous fait écarter l'atomisation par filament malgré l'intérêt d'une relative simplicité instrumentale.

IV - 7 . 4 AUTRES SPECTROSCOPIES ATOMIQUES

Les années 1980 ont vu le développement d'autres spectroscopies atomiques, émission atomique et fluorescence atomique. Le mécanisme mis en jeu est l'émission ou la réémission d'un photon visible, causée par la

désexcitation d'un atome. Les appareils commerciaux utilisent un plasma comme source d'excitation, souvent désigné par ses initiales anglaises: ICP (Inductively Coupled Plasma).

L'intérêt majeur de la méthode est qu'elle permet la détermination simultanée des éléments, ce qui n'est pas le cas de l'absorption atomique. La sensibilité est, par contre, moyenne, intermédiaire entre celle de l'AA four et de l'AA flamme (Slavin, 1980). Demers et Allemand (1981) rapportent pour le manganèse une limite de détection de 6 nmol/kg par fluorescence atomique et de 20 nmol/kg par émission atomique. Mais ces techniques sont d'une grande sensibilité aux interférences interéléments. Le dosage direct des traces en eau de mer nous semble, de ce fait, difficilement envisageable. Il n'a pas à notre connaissance été réalisé.

Berman et al. (1980) ont rapporté le dosage en eau de mer du manganèse, et d'autres éléments de transition, par émission atomique, après concentration par la résine chelex 100. Malgré l'emploi d'une nébulisation ultrasonique, plus performante que la nébulisation pneumatique classique, et un facteur de concentration de 20 dans l'étape préparative, 900 ml d'eau de mer sont nécessaires pour le dosage du manganèse, avec une limite de détection de 1 nmol/kg.

Plus récemment, une limite de détection comparable (0,5 nmol/kg) en eau de mer a été rapportée par Tao et al. (1984), dans une analyse par émission atomique, après concentration par chélation et extraction. On sait que l'ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC) ne permet pas, à lui seul, l'extraction du manganèse (Sturgeon, 1980). L'agent chélatant est ici un mélange d'APDC et d'hexaméthylèneammonium hexaméthylènedithiocarbamate (HMAHMD), le solvant d'extraction est le xylène.

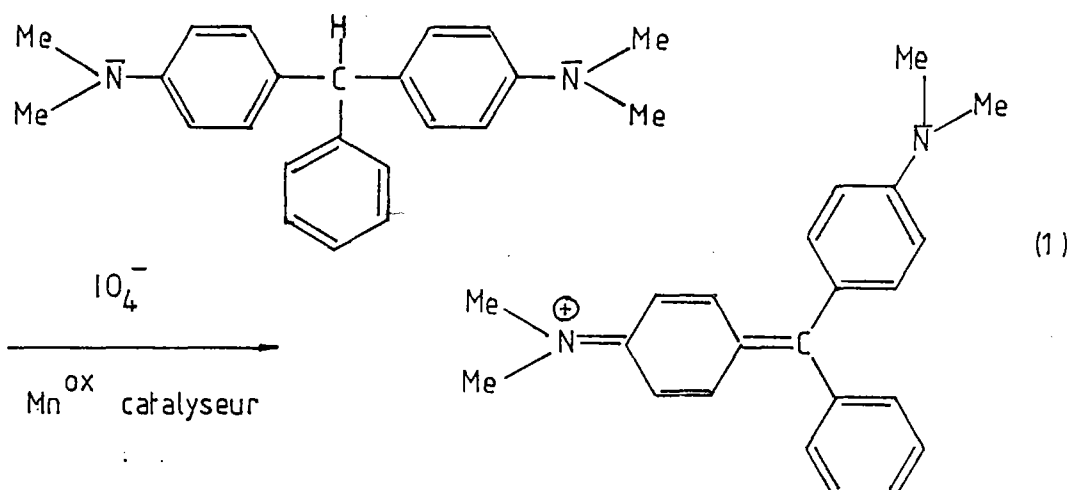
L'intérêt premier des techniques d'émission atomique est l'analyse simultanée de plusieurs éléments, que nous ne recherchons pas pour notre étude. Les difficultés instrumentales de l'émission atomique (complexité des spectres d'émission obtenus), et sa faible sensibilité en limitent ici l'emploi. De plus, nous n'avons pas connaissance de l'emploi à la mer d'un tel appareil.

V COLORIMETRIE AUTOMATISEE : REALISATION EXPERIMENTALE

V - 1 REACTION MISE EN JEU

La réaction mise en jeu est l'oxydation par l'ion périodate du composé organique incolore leuco vert malachite (LVM) en cation vert malachite (VM), coloré, aisément quantifiable par spectrophotométrie visible. La longueur d'onde du maximum d'absorption se situe à 620 nm.

Les formes oxydées du manganèse catalysent cette réaction (Fernandez et al., 1963; Strickland et Parsons, 1968b) qui peut donc être utilisée pour la quantification de traces de manganèse, via spectrophotométrie du vert malachite (Yuen, 1958; Fernandez et al., 1963; Strickland et Parsons, 1968b).



Mn^{Ox} représente une forme oxydée non précisée de l'élément manganèse.

La méthode de référence pour l'application de cette réaction à l'analyse en eau de mer est celle décrite par Strickland et Parsons dans leur manuel d'analyse de l'eau de mer (1968b). Nous avons été amenés à en modifier le mode opératoire car le temps nécessaire à l'analyse, de l'ordre de 6 heures, rendait cette méthode peu adaptée à la prospection embarquée. Cela a nécessité une meilleure compréhension de la cinétique de la réaction, que nous allons maintenant détailler.

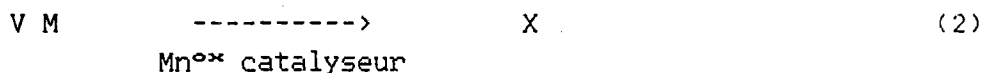
V - 2 CINETIQUE DE LA REACTION

V - 2 . 1 DONNEES EXPERIMENTALES

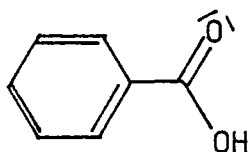
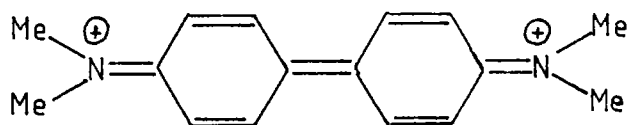
Une étude cinétique de la réaction d'oxydation du leuco vert malachite en vert malachite, par le périodate, en présence de manganèse a permis à Fernandez et coauteurs (1963) de mettre en évidence que la réaction (1) de formation du colorant n'est pas seule impliquée:



Il existe une autre réaction (2), qui détruit le colorant à mesure qu'il se forme:

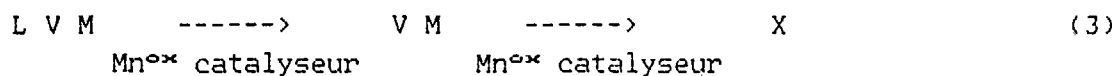


X représente des produits incolores, dont la nature n'est pas donnée par Fernandez. Selon Barek et al. (1978), il s'agit des composés suivants:



mais le point est ici de faible importance.

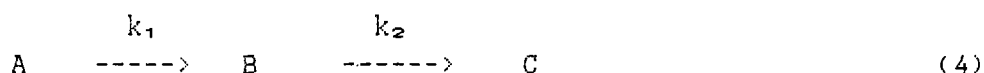
Ce qui, par contre, présente pour nous un intérêt est la conséquence de la réaction (2) sur l'évolution de la concentration de l'espèce dosée, le colorant vert malachite. "La" réaction observée lors de l'oxydation du LVM en VM est en fait la réaction globale (3), composée de deux réactions successives, (1) et (2), l'une produisant le colorant, l'autre le détruisant. Toutes deux sont catalysées par le manganèse (Fernandez et al., 1963).



V - 2 . 2 CALCUL FORMEL

V - 2 . 21 Etude du Développement de la Coloration

L'existence de réactions successives est un cas de figure classique en cinétique formelle. On trouvera chez Ravaille et Didier (1975) la mise en équations et la résolution d'un tel système (4).



Les profils de concentration, obtenus par le calcul, sont représentés figure V.1. On notera que la concentration de l'espèce intermédiaire B (le colorant vert malachite dans la réaction nous intéressant) part de zéro, croît, atteint un maximum au bout d'un temps T donné, puis décroît, et tend asymptotiquement vers zéro. Cette courbe en cloche signifie, pour la réaction (3), qu'il n'y aura à aucun moment stabilité de la concentration en vert malachite.

Tout au plus pourrait-on espérer, en choisissant d'effectuer la mesure à la date T, bénéficier à la fois

- d'une relative stabilité de la concentration de l'espèce à doser, car le point de date T correspond à un extremum de la courbe de concentration.
- d'une concentration maximale en colorant (l'extremum est un maximum), point digne d'intérêt lorsqu'on souhaite pouvoir doser de faibles concentrations.

Il faut néanmoins garder à l'esprit que, tous les autres paramètres étant fixés, la forme de la courbe en cloche, et notamment la date T du maximum de concentration, dépendent de la concentration en manganèse. On ne peut donc bénéficier, pour toutes les concentrations en manganèse, d'un maximum de concentration (permettant une mesure moins dépendante du temps) à la même date T.

Justifions brièvement ce fait par un calcul formel du point de date T, après avoir mentionné les approximations précédant le calcul.

V - 2 . 22 Etude du Maximum de Coloration

Dans le calcul, les deux réactions envisagées $A \rightarrow B$ et $B \rightarrow C$ sont toutes deux supposées d'ordre un. C'est un cas expérimental fréquent, qui est compatible avec les données cinétiques dont nous disposons (Fernandez et al., 1963; Mottola et al., 1971). Les vitesses respectives v_1 et v_2 des deux

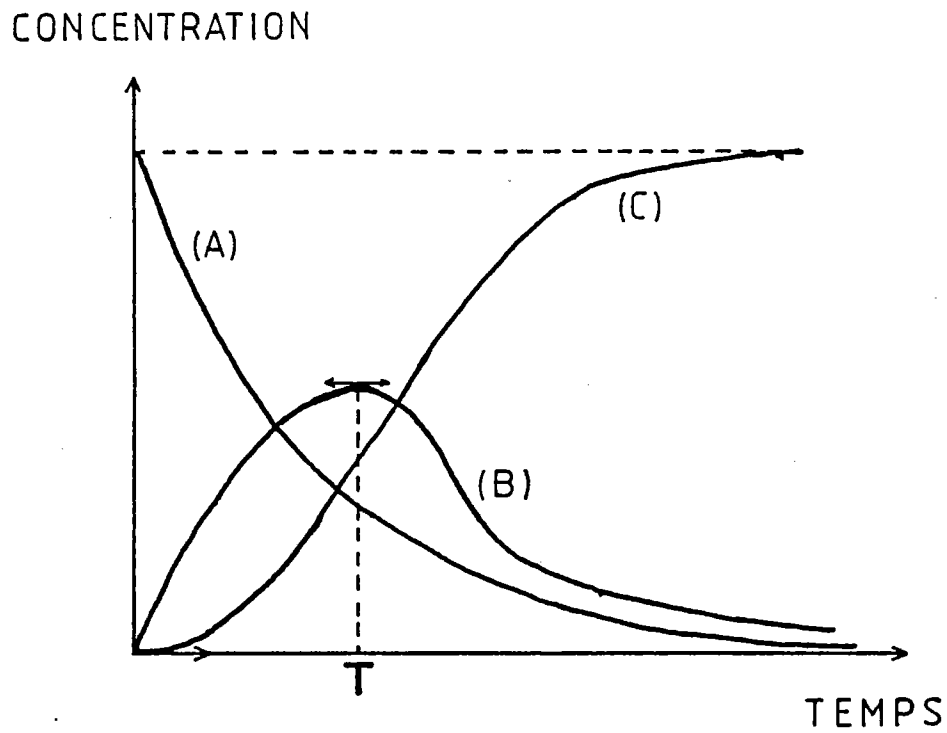


FIGURE V.1 : Evolution de la concentration des espèces A, B et C, dans le cas de réactions successives $A \rightarrow B \rightarrow C$. (d'après Ravaille et Didier, 1975, page 241).

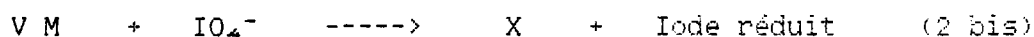
réactions peuvent alors s'écrire:

$$v_1 = k_1 \cdot (A) \quad (5)$$

$$v_2 = k_2 \cdot (B) \quad (6)$$

(A) et (B) représentant les concentrations respectives en A ou B, k_1 et k_2 étant des constantes.

Dans le cas des réactions réelles (1) et (2), que nous écrivons de manière plus détaillée, (1 bis) et (2 bis),



on voit que l'ion périodate intervient dans le bilan réactionnel, donc a priori dans l'expression des vitesses de réaction.

Au prix de quelques suppositions, plausibles, sur les mécanismes réels de ces deux réactions, pour lesquels nous n'avons pas trouvé d'informations, nous pouvons exprimer les vitesses des réactions sous la forme:

$$v_1 = f_1 \cdot (L \text{ V M}) \cdot (\text{IO}_4^-) \quad (7)$$

$$v_2 = f_2 \cdot (\text{V M}) \cdot (\text{IO}_4^-) \quad (8)$$

f_1 et f_2 étant deux constantes.

Expérimentalement, un excès de périodate par rapport à la concentration initiale de LVM nous permet de considérer sa concentration comme quasi-fixe. (IO_4^-) peut donc être intégré à la constante:

$$v_1 = k_1 \cdot (L \text{ V M}) \quad (9)$$

$$v_2 = k_2 \cdot (\text{V M}) \quad (10)$$

k_1 et k_2 étant deux constantes.

Au prix d'une supposition (ordre un par rapport aux réactifs) et d'une approximation (stabilité de la concentration en périodate entraînant dégénérescence de l'ordre) nous nous sommes ramenés au cas formel. La date T du maximum de concentration s'exprime alors (Ravaille et Didier, 1975) :

$$T = \frac{1}{k_2 - k_1} \cdot \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) \quad (11)$$

La concentration en vert malachite au maximum de coloration s'obtient au prix d'un calcul simple (12) :

$$(VM) = (LVM)_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} - \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} \quad (12)$$

(LVM)₀ représentant la concentration de LVM en début de réaction.

Nous sommes intéressés par la relation pouvant exister entre la teneur en manganèse et la quantité de colorant formé. Dans (12) la teneur en manganèse intervient via les constantes k_1 et k_2 . Fernandez et al. ont montré que les réactions (1) et (2) sont d'ordre un par rapport au manganèse les constantes cinétiques k_1 et k_2 sont donc fonctions linéaires de la concentration en manganèse.

Doubler la teneur en manganèse entraîne donc le doublement des constantes cinétiques k_1 et k_2 , d'où, par substitution dans (11) et (12):

- la diminution de moitié du temps nécessaire pour atteindre la concentration maximale en colorant.
- aucune modification de la concentration maximale en colorant.

Les données expérimentales de Fernandez et al. sont en bon accord avec le calcul théorique, et en justifient a posteriori les approximations (fig V.2). 0,05 µg de manganèse causent une absorbance maximale de 0,58 au bout de 26 heures, 0,10 µg une absorbance de 0,75 au bout de 13 heures. L'accord est excellent pour le temps mis à atteindre la concentration maximale, assez satisfaisant pour la concentration de colorant à l'équilibre. L'écart, pour ce dernier point, nous semble lié au fait qu'il existe une réaction d'oxydation, indépendante de la teneur en manganèse, et produisant le colorant VM. Cela apparaît nettement sur les courbes expérimentales de Fernandez et al. (fig 5.2 et V.3), et a également été mentionné par Strickland et Parsons (1968b).

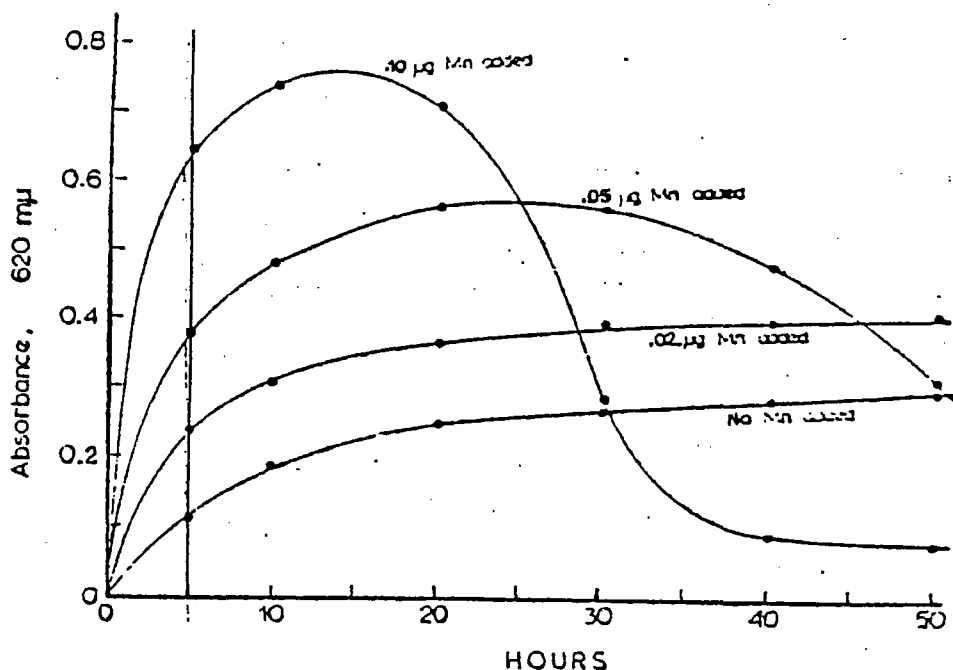


FIGURE V.2 : Formation du vert malachite par action du périodate sur le leuco vert malachite, en présence de manganèse, (d'après Fernandez et al., 1963). L'évolution des courbes "en cloche" selon la teneur en manganèse est nettement visible. La courbe ".10 μg added" correspond à une concentration en manganèse de $6,7 \mu\text{mol/kg}$. La droite d'abscisse 5 heures visualise les conditions expérimentales de développement de coloration choisies par Strickland et Parsons (1968b).

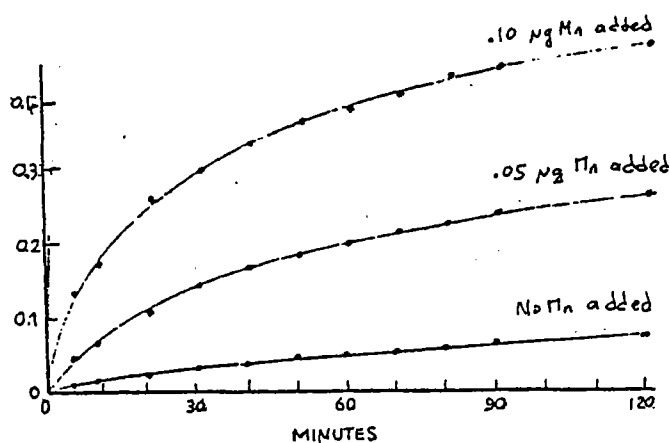


FIGURE V.3 : Formation du vert malachite, en présence de manganèse, pendant les premières heures (d'après Fernandez et al., 1963). La coloration développée après seulement 5 minutes de réaction permet déjà la quantification du manganèse.

V - 2 . 3 CONSEQUENCE SUR LA COURBE D'ETALONNAGE

Utilisons une dernière fois le calcul théorique, pour prévoir cette fois la relation entre la quantité de colorant formé et la concentration en manganèse.

De l'expression de la concentration en espèce intermédiaire, donnée par Ravaille et Didier, il vient:

$$(VM) = (LVM)_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t}) \quad (13)$$

La première exponentielle se rapporte à la réaction (1) de formation du colorant, la seconde à la réaction (2) de destruction.

Dans l'expression (13) la teneur en manganèse intervient via les constantes cinétiques, qui en sont fonction linéaire (Fernandez et al.); de plus, nous travaillons à temps constant. (13) peut donc s'exprimer:

$$(VM) = F \cdot (G \cdot (Mn) - H) \quad (14)$$

F, G et H étant des constantes.

Il ressort clairement de cette formule qu'il n'existe pas de relation linéaire entre la teneur en manganèse et la quantité de colorant formé. La courbe d'étalonnage de la méthode colorimétrique n'est donc pas une droite, mais une fonction de type exponentiel, plus précisément la différence de deux exponentielles. Sans faire une étude poussée de la courbe d'étalonnage (14), remarquons que les rôles analogues des paramètres t et (Mn) dans les formules (13) et (14) nous permettent de conclure à une courbe en cloche, ou à une portion de courbe en cloche, dont la forme exacte dépend des paramètres physico-chimiques influençant la réaction (température, pH, teneur en réactifs, durée de la réaction ...), présents dans (14) via les constantes F, G et H.

Il est trivial que la fonction (14), représentant la courbe d'étalonnage, peut être localement approchée, sur un intervalle de concentration suffisamment restreint par un segment de droite.

Selon l'importance qu'ils y attachent, les auteurs utilisant l'oxydation du leuco vert malachite pour le dosage du manganèse peuvent optimiser la méthode pour obtenir une courbe d'étalonnage proche d'une droite. Strickland et Parsons (1968b) obtiennent une courbe d'étalonnage quasi linéaire :

"(...) after a suitable time interval extinctions at 6150 Å are nearly

proportional to the initial amount of manganese present in the sample " (le soulignement est de notre fait).

D'autres acceptent une courbe, pouvant présenter parfois une courbure notable (Yuen, 1958), (fig V.4). Sur cette figure, qui représente les courbes d'étalonnage obtenues pour différentes valeurs du pH réactionnel, dans l'intervalle pourtant restreint 3,10 - 3,55, nous observons que :

- la courbe présentant la plus faible courbure est celle se rapportant à la réaction la moins sensible (faible densité optique pour une densité donnée de manganèse)

- La courbe correspondant à la réaction la plus sensible (plus forte densité optique pour une quantité donnée de manganèse, soit $DO / (Mn)$ élevé) permet de bien détecter ($DO / (Mn)$ élevé) et bien différencier ($d(DO) / d(Mn)$ élevé) les faibles teneurs en manganèse, mais ne permet pas la même précision sur les teneurs en manganèse plus élevées. Pour ces dernières, la discrimination est plus difficile car $d(DO) / d(Mn)$ est faible, c'est à dire que la tangente à la courbe d'étalonnage tend à devenir parallèle à l'axe des concentrations en manganèse.

Cette non-linéarité de la courbe d'étalonnage semble être le prix à payer pour une bonne sensibilité et une bonne précision dans le dosage des faibles concentrations.

V - 3 NATURE DU MANGANESE CATALYTIQUEMENT ACTIF

Nous savons, qu'en présence de périodate, les ions manganoux Mn^{2+} catalysent l'oxydation du leuco vert malachite en vert malachite (Fernandez et al., 1963; Strickland et Parsons, 1968b). Cela n'implique pas qu'ils en soient la forme catalytiquement active.

Pour la réduction de la durée analytique, qui est notre objectif, la connaissance de la forme catalytiquement active de l'élément manganèse présente un intérêt, notamment si nous pouvons en favoriser la cinétique d'apparition.

Pour Fernandez et al., la forme catalytiquement active n'est pas l'ion manganoux mais une forme plus oxydée, produite par réaction avec le périodate et que les auteurs n'explicitent pas.

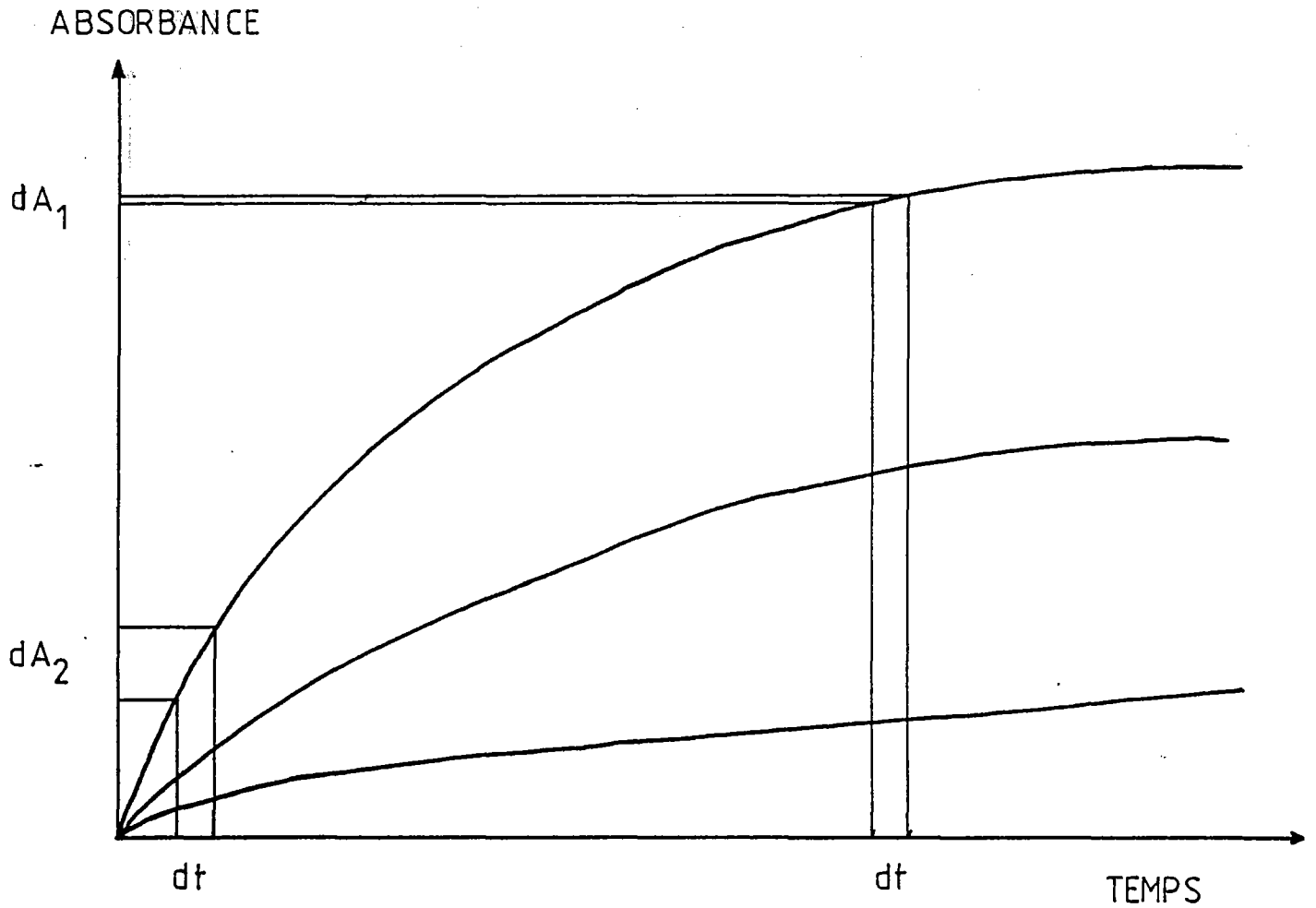


FIGURE V.5 : Effet d'une même incertitude sur le temps, dt , sur la mesure de densité optique, pour un travail à temps de coloration long (méthode manuelle) et à temps de coloration court (méthode automatique).

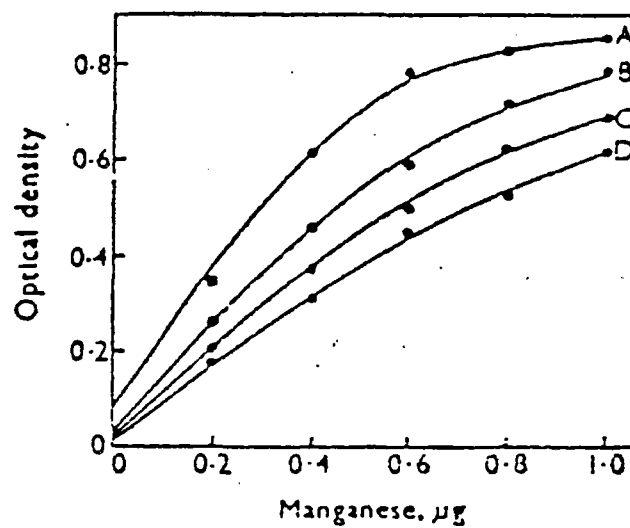
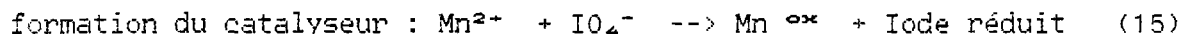
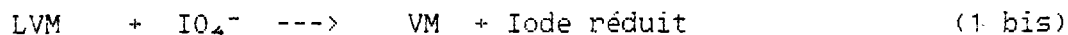


FIGURE V.4 : Effet du pH réactionnel sur la courbe d'étalonnage (d'après Yuen, 1958). courbe A: pH = 3,55; courbe B: pH = 3,35; courbe C: pH = 3,25; courbe D: pH = 3,10.

Le schéma réactionnel proposé par Fernandez est le suivant :



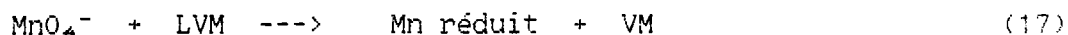
On notera que la somme des deux réactions (15) + (16) est équivalente à (1 bis), ce qui rend le schéma plausible :



Etudions quelles sont les formes oxydées pouvant catalyser la réaction.

ion permanganate

L'étude antérieure de Yuen (1958) avait établi que l'ion permanganate MnO_4^- (degré d'oxydation du manganèse : + VII) pouvait, en l'absence de périodate, oxyder directement LVM en VM :



L'ion permanganate est donc une forme catalytiquement active possible du manganèse. La similitude des réactions (16) et (17) n'est toutefois pas une preuve qu'il en soit la forme active effective.

Le fait que l'ion périodate puisse oxyder totalement l'ion manganeux en ion permanganate, dans les conditions de la réaction (notre calcul, à partir des potentiels rédox normaux), est compatible avec l'hypothèse que l'ion permanganate soit l'espèce catalytiquement active.

Toutefois l'ion permanganate n'est pas stable en milieu aqueux et est réduit en dioxyde (Didier, 1977, pp 98-99). La cinétique de cette réaction est néanmoins lente, on sait que le brunissement d'une solution de permanganate, causé par l'apparition du dioxyde de manganèse, se développe sur plusieurs mois. La présence de l'ion permanganate en solution est ainsi possible.

L'ion permanganate est donc une forme active possible de l'élément manganèse.

dioxyde de manganèse

Kessick et coauteurs (1972) ont établi qu'un composé de structure très proche du leuco vert malachite, le leuco cristal violet, autre composé de type triarylméthane (cf. tableau IV.1), pouvait être utilisé pour la détection du dioxyde de manganèse. Une suspension de dioxyde de manganèse réagit, même en l'absence d'autre oxydant, sur le leuco cristal violet, pour former le cristal

violet, colorant très proche du vert malachite (18).



Dans les conditions opératoires choisies par les auteurs (absence d'autre oxydant que le dioxyde de manganèse), les ions manganeux ne provoquent pas l'apparition du colorant (Kessick et al., 1972). Cela signifie que MnO_2 est une espèce active pour l'oxydation du leuco cristal violet. Nous formulons l'hypothèse, au vu des grandes similitudes structurales entre les deux composés (cf. tableau IV.1), que MnO_2 est aussi une espèce active pour l'oxydation du leuco vert malachite.

En guise de conclusion à ce paragraphe consacré à la nature de l'espèce catalysant effectivement la réaction (1) d'oxydation du LVM, nous nous bornerons à constater que l'ion permanganate et le dioxyde de manganèse sont deux espèces possibles. Les oxydes métastables (Mn_3O_4 , MnOOH , et oxydes mixtes non stoechiométriques) qui ont été, dans les cinq dernières années, l'objet d'études fines de la part d'équipes géochimiques (voir section II-2.3), n'ont pas été confrontés au leuco vert malachite. L'éventualité que ces oxydes puissent aussi catalyser l'oxydation du LVM n'est pas à écarter.

Remarquons que l'ion manganeux n'est pas, lui, une espèce pouvant oxyder le LVM. Ce point est important, quand on sait que le manganèse dissous est présent sous cette forme en milieu océanique (synthèse de Michard et coauteurs, 1977; Klinkhammer et Bender, 1980; Hastings et Emerson, 1986). Toute méthode visant à doser le manganèse océanique devra en tenir compte. Pour cette raison, la courbe d'étalonnage de la réaction sera réalisée par ajouts dosés d'ions manganeux. Un choix adéquat des conditions expérimentales, notamment la teneur en oxydant, permet l'oxydation totale des ions manganeux en un oxyde de manganèse catalysant la réaction.

V - 4 AUTOMATISATION

V - 4 . 1 BUT POURSUIVI

Nous cherchons à réduire le temps d'analyse à une durée nettement inférieure aux six heures requises par la méthode de Strickland et Parsons (1968b), tout en conservant la limite de détection obtenue en mode manuel par cette méthode, 2,5 nmol/kg, limite que nous jugeons satisfaisante.

Cela nous amène à travailler à coloration moins développée qu'en mode manuel, comme représenté figure V.5. Cela ne signifie pas travailler à coloration " incomplète ", au sens où on l'entend habituellement en colorimétrie classique. Dans une réaction stoechiométrique, en effet, la coloration maximale est atteinte au bout d'un certain temps, puis se maintient. L'automatisation d'une telle méthode implique que, pour un échantillon donné, la même coloration maximale soit obtenue en mode manuel et en mode automatisé. La quantité de colorant formé dépend, en effet, exclusivement de la quantité d'espèce à doser, point visible dans le bilan de la réaction chromogène.

Pour la réaction au leuco vert malachite utilisée dans le dosage catalytique du manganèse, il n'existe pas de palier de coloration, dans lequel la coloration maximale soit atteinte et se maintienne (ce point a été traité dans la section V-2). La courbe de développement de la coloration a une forme en cloche, la position du maximum de coloration, notamment sur l'axe des temps variant selon la teneur en manganèse (figure V.2). Les conditions expérimentales de Strickland et Parsons (1968b) ne sont pas celles du cas idéal, qui serait un développement complet de la coloration pour toutes les teneurs en manganèse, mais celles d'un compromis entre la sensibilité de la méthode, la durée de développement de la coloration et la linéarité de la courbe d'étalonnage. Nous recherchons un autre compromis, dans lequel la durée d'analyse soit plus faible, au prix éventuel d'un développement moins important de la coloration.

Un paramètre analytique dont l'importance est primordiale est alors le facteur temps. Dans la méthode manuelle de dosage, lors du traitement en séquence d'une dizaine d'échantillons, cas d'une palanquée, la durée effective du développement de coloration peut varier de quelques minutes d'un échantillon à l'autre. Le cas est couramment rencontré en mer, notamment lorsqu'un incident dans la mesure d'absorbance d'un échantillon retarde la mesure des échantillons suivants. Une telle variation est acceptable et de peu d'influence sur le résultat analytique car la concentration en colorant est alors quasi stationnaire (figure V.5). Si l'on travaille en laissant la coloration se

développer pendant un temps plus faible, la même variation de quelques minutes n'est plus acceptable : La pente de la courbe de développement de coloration, $d(DO) / d(Mn)$, est plus élevée. L'effet d'une même erreur de durée sur le développement de la coloration est plus important (figure V.5).

Cette nécessité de contraindre strictement le paramètre temps est le principal argument en faveur d'une automatisation.

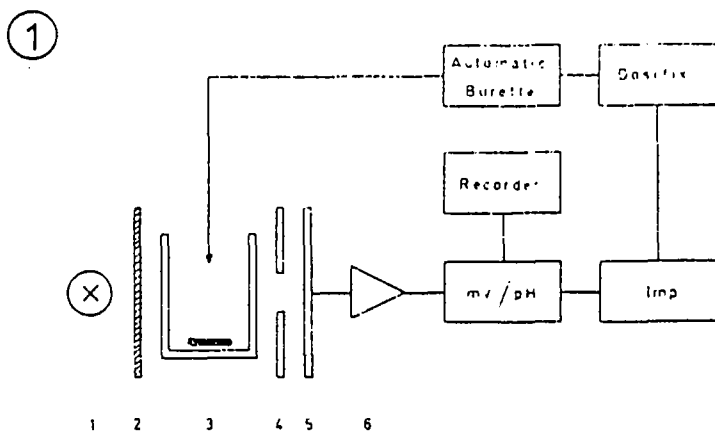
V - 4 . 2 CHOIX TECHNIQUES

Nous avons choisi d'opérer sur chaîne à flux continu car cette technique a fait ses preuves à la mer et des appareils de bonne fiabilité sont commercialement disponibles.

Le détail du procédé choisi est exposé dans la section suivante. Il s'agit d'une mesure d'absorbance après un temps de réaction constant, méthode qui peut s'appliquer à toute réaction colorimétrique, stoechiométrique ou catalytique.

Il existe d'autres procédés, spécifiques des réactions catalytiques. Nous avons envisagé dans un premier temps d'utiliser une méthode cinétique. Mais cela nous aurait obligé à traiter les échantillons l'un après l'autre, puisque nous ne connaissons pas de méthode cinétique à flux continu.

Des méthodes cinétiques de dosage du manganèse, utilisant la décoloration du vert malachite ont été rapportées (Fernandez et al., 1963; Mottola et Harrison, 1971; Weisz et Rothmaier, 1975), mais leur durée en limite l'emploi. La méthode manuelle décrite par Fernandez et al. implique la mesure répétée de l'absorbance, toutes les heures, jusqu'à cinq heures après l'introduction de l'échantillon. La méthode automatisée décrite par Weisz et Rothmaier, qui met bien en évidence le caractère catalytique des ions manganoux (figure V.6), est utilisée dans un intervalle de concentrations (0,4 - 4 $\mu\text{mol/kg}$) supérieur de trois ordres de grandeur à nos contraintes analytiques. Dans cette méthode la durée de la réaction est inversement proportionnelle à la quantité de manganèse présente. En extrapolant aux basses teneurs que nous souhaitons doser, la durée de l'analyse d'un échantillon atteindrait plus de dix heures.



Apparatus. 1, Source of light; 2, monochromatic filter; 3, thermostated reaction cell with magnetic stirrer; 4, iris diaphragm; 5, photocell; 6, amplifier

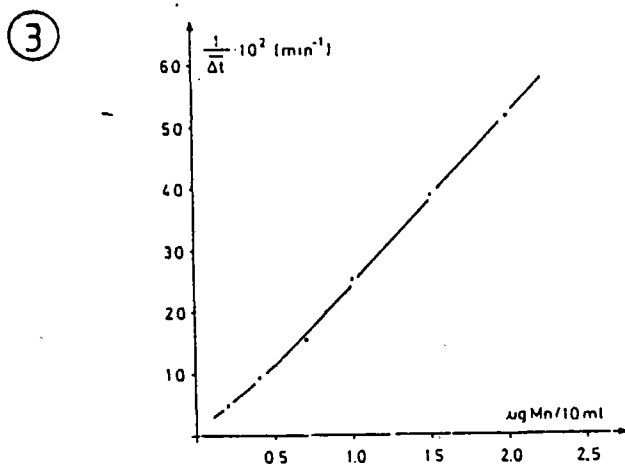
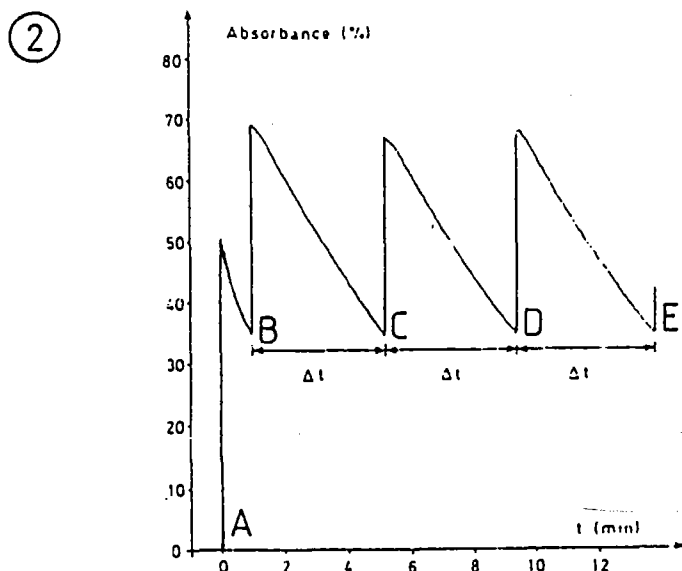


FIGURE V.6 : Dosage du manganèse par méthode cinétique (d'après Weisz et Rothmaier, 1975).

1) Schéma du montage

2) Courbe expérimentale.

La burette automatique injecte le réactif vert malachite en début de réaction (A), puis chaque fois que le niveau d'absorbance tombe en dessous d'un seuil d'absorbance, fixé ici à 0,35 : B, C, D et E. La disparition du vert malachite étant catalysée par la présence du manganèse, le temps de décoloration est lié à la teneur en manganèse.

3) Courbe d'étalonnage.

L'inverse du temps de décoloration (moyenné sur trois mesures) est fonction quasi linéaire de la teneur en manganèse.

V - 5 CIRCUIT ANALYTIQUE

Le circuit permet l'introduction successive des trois réactifs (tampon, oxydant, leuco vert malachite) dans le flux principal, segmenté par des bulles d'air et constitué alternativement par un échantillon d'eau de mer à analyser et par de l'eau de mer "sans manganèse". La teneur en manganèse de cette eau de mer "sans manganèse" est inférieure à la limite de détection de la méthode, ce qui permet de l'utiliser pour la ligne de base. L'emploi d'eau distillée pour la ligne de base n'est pas possible pour cette réaction : même en l'absence de manganèse il se produit un développement de coloration, faible en eau de mer, plus important en eau douce. Le niveau de coloration d'un échantillon sans manganèse est donc différent suivant qu'il s'agit d'un échantillon d'eau de mer ou d'eau douce. Ce fait est représenté figure V.7.

Le détail du débit des réactifs et du dimensionnement des spires de mélange est représenté figure V.8. On notera que le colorimètre est équipé d'une cuve de 5 cm de long.

Le circuit a été initialement développé en eau distillée. Cela a permis de vérifier qu'un travail à temps fortement réduit était possible. Un échec à ce stade aurait condamné le travail à temps de coloration court en eau de mer; on sait que le développement de la coloration est plus difficile en eau de mer (Strickland et al., 1968b), nous l'avons nous même constaté.

Certaines difficultés sont apparues plus nettement en eau distillée, nous mentionnons dans ce cas plus en détail les expériences en eau distillée.

V - 5 . 1 CHOIX D'UN CIRCUIT COURT

La faible longueur du circuit analytique est la caractéristique principale du montage. Cela est obtenu en utilisant un faible nombre de spires de mélange (50) et en limitant à un minimum la distance entre le circuit et le colorimètre, ce dernier étant placé immédiatement en sortie des spires de coloration. On travaille ainsi avec un temps d'analyse très court, le pic de coloration d'un échantillon est obtenu en moins de 10 minutes, mais là n'est pas l'unique raison. Le point principal est qu'on évite ainsi l'adsorption sur les parois et la dispersion du pic d'absorbance dû à chaque échantillon.

V - 5 . 11 Adsorption

Deux effets, attribués à l'adsorption ont été observés :

HAUTEUR DE PIC (cm)

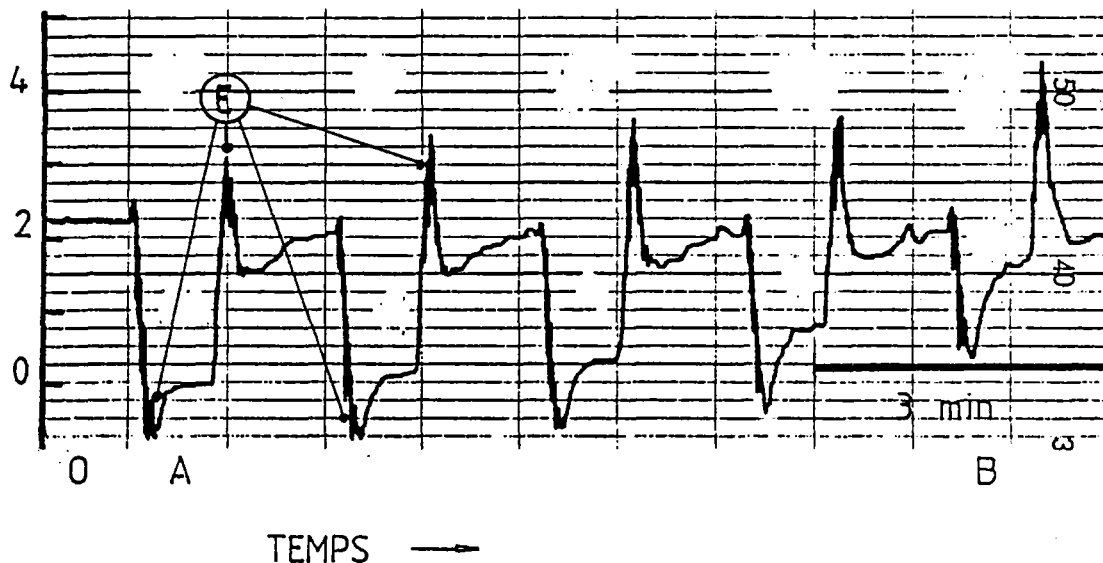
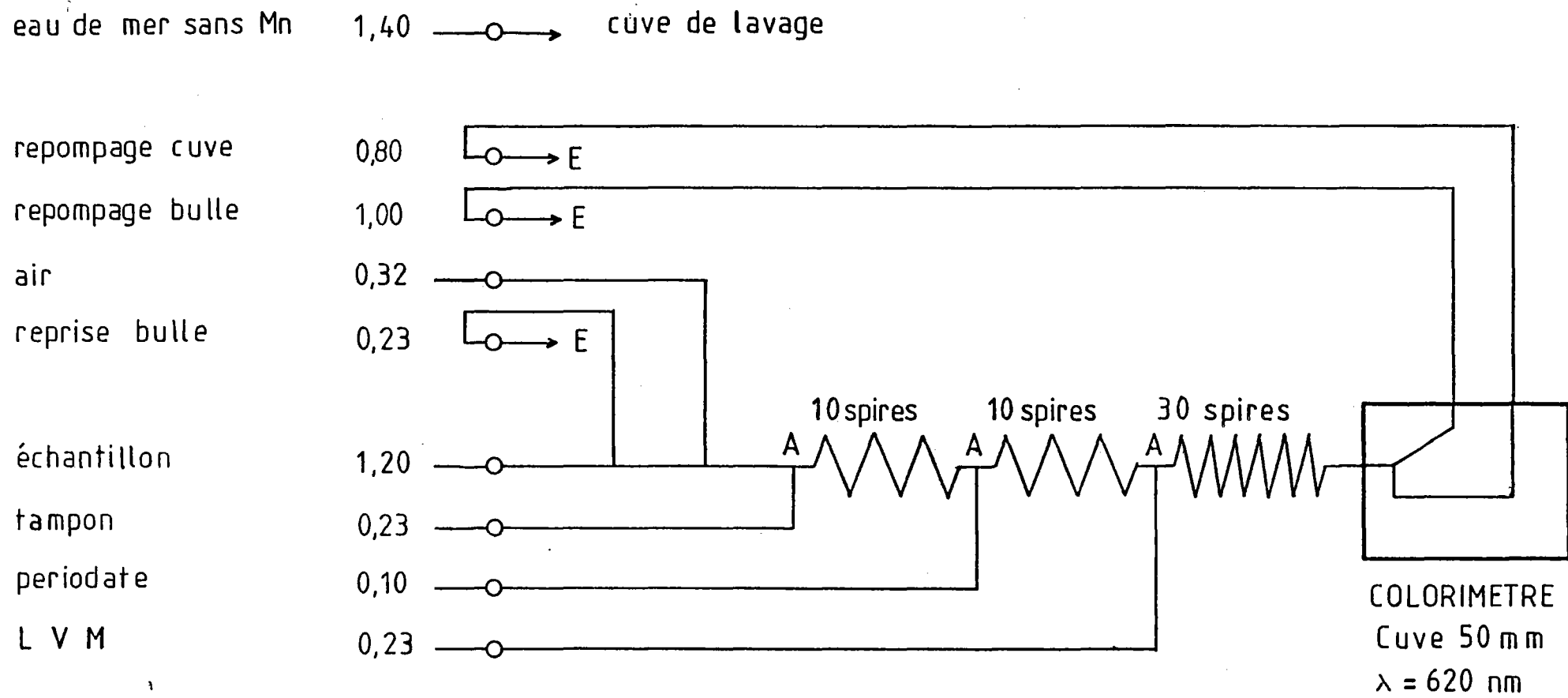


FIGURE V.7 : Gamme d'étalonnage en eau de mer, lorsque de l'eau déionisée est employée comme eau de lavage. Le niveau de coloration de l'eau déionisée sans manganèse (0) est différent de celui d'une eau de mer sans manganèse (A). On notera en outre l'effet de sel (E), dû à la variation de salinité entre un échantillon et l'eau de lavage. Cela rend l'eau distillée impropre au lavage dans la colorimétrie du manganèse.

- 0 : ligne de base (eau désionisée) (Mn) = 0 nmol/kg
- A : eau de mer (Mn) = 0 nmol/kg
- B : eau de mer (Mn) = 96 nmol/kg



A : injecteur A 10

E : vers évier

FIGURE V.8 : Schéma de montage du circuit réactionnel.

* On observe que le colorant vert malachite formé se fixe sur les manchons en PVC (polychlorure de vinyle) ou Tygon utilisés dans le circuit. Ces manchons, emboîtés et collés à l'extérieur des éléments en verre borosilicaté constituant le circuit (injecteurs, bobines de spires, raccords) assurent la jonction mécanique entre ces éléments. Idéalement ils ne sont pas en contact avec le milieu réactionnel, puisque les éléments en verre sont raccordés de manière jointive. Pratiquement ces jonctions entre éléments sont l'unique point du circuit susceptible de se déformer quand celui-ci subit des contraintes. L'intervention de l'opérateur sur le circuit, fréquente en mer ou sur un circuit en développement, peut entraîner la formation d'un faible espace, moins d'un demi millimètre, entre les éléments en verre. Le manchon, en contact avec le milieu réactionnel sur une faible surface, se colore progressivement dans la masse. Tout le circuit en aval de l'introduction du LVM subit le phénomène. Placer le colorimètre à faible distance du circuit permet d'en limiter l'étendue.

Une autre parade consiste à utiliser un circuit monobloc, en assemblant définitivement les éléments par soudage, ce qui supprime les jonctions. Le procédé est utilisé par des analystes (Aminot, 1982, comm. pers.) qui apprécient la faible dispersion des échantillons ainsi obtenue (signal quasi rectangulaire). Le circuit est toutefois plus fragile. Les fractures ont lieu classiquement au niveau des spires, ce qui rend les réparations du domaine d'un maître verrier et, de ce fait, irréalisables en mer.

Pour cette raison, nous avons préféré un circuit assemblé conventionnellement par jonction d'éléments. L'assemblage requiert de la précision, et un dosage précis de la quantité de cyclohexanone, solvant du PVC, utilisée pour assurer l'adhésion verre / PVC. Une quantité trop faible n'assure qu'un maintien insuffisant, un excès s'écoulera dans le tube en verre et entraînera, même après évaporation, des perturbations hydrauliques (coalescence ou division des bulles).

* Pour des teneurs en manganèse déjà importantes, supérieures à 100 nmol/kg, des phénomènes de mémoire ont été observés, exclusivement en eau déionisée : L'absorbance obtenue pour un échantillon dépend non seulement de la teneur en manganèse de cet échantillon, mais aussi, dans une moindre mesure de la teneur de l'échantillon précédent. La manifestation la plus voyante est représentée figure V.9. La courbe d'étalonnage est concave lorsque les échantillons sont analysés dans le sens des concentrations croissantes, convexe et décalée vers les fortes absorbances dans le cas contraire. Nous interprétons cet effet de mémoire comme résultant de l'adsorption d'une espèce sur les parois du circuit et de sa désorption lors du passage des échantillon suivants (les échantillons d'eau déionisée sont tamponnés à pH # 4,20, l'eau déionisée de lavage ne l'est pas). L'espèce adsorbée peut être les ions manganeux, ou une autre forme du manganèse. Cela est compatible avec les données issues de la monographie de

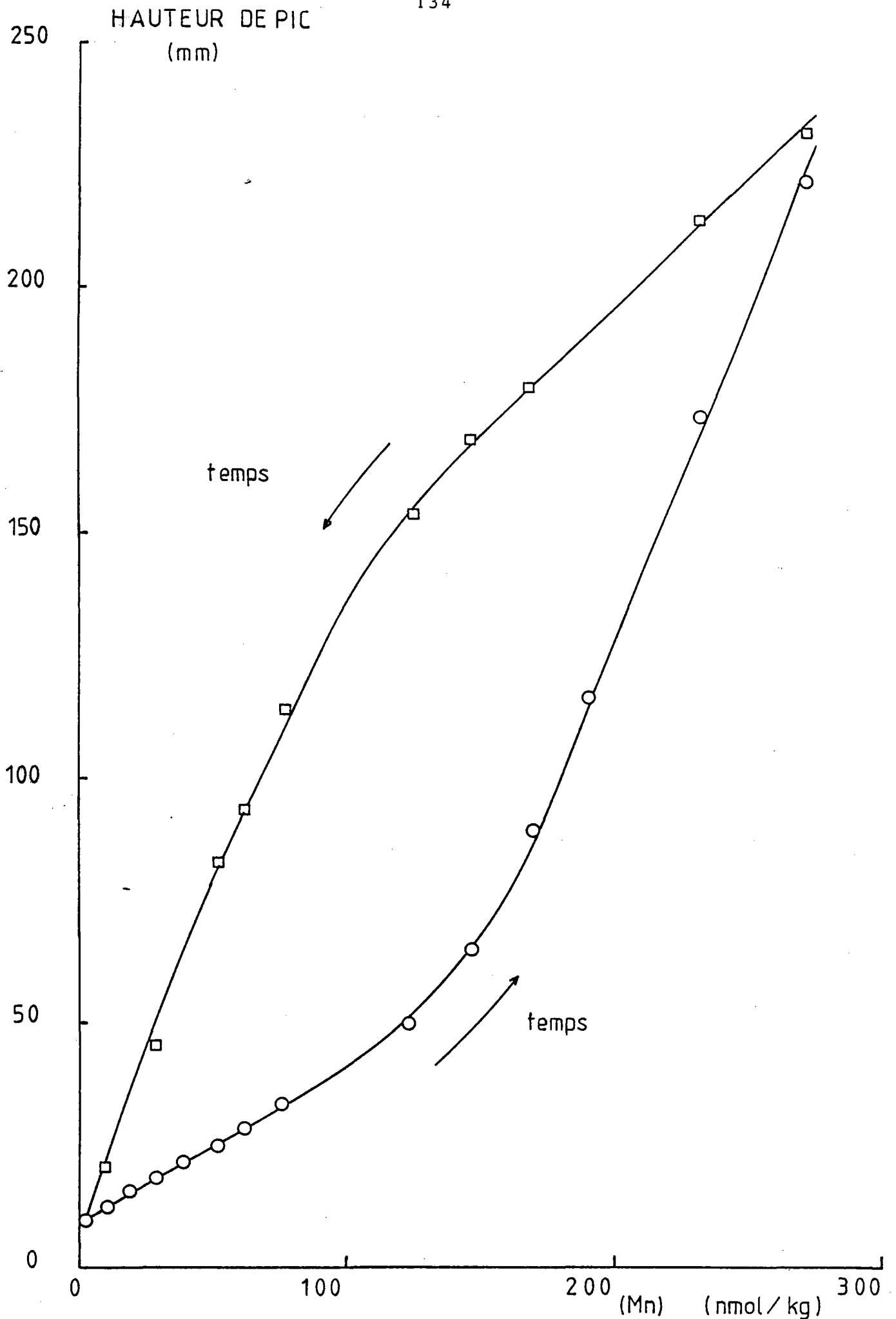


FIGURE V.9 : Hystérésis de la courbe d'étalonnage, en eau déionisée, pour des teneurs en manganèse variant de 0 à plus de 200 nmol/kg. La méthode est impropre à doser le manganèse en eau déionisée, du fait de l'effet mémoire.

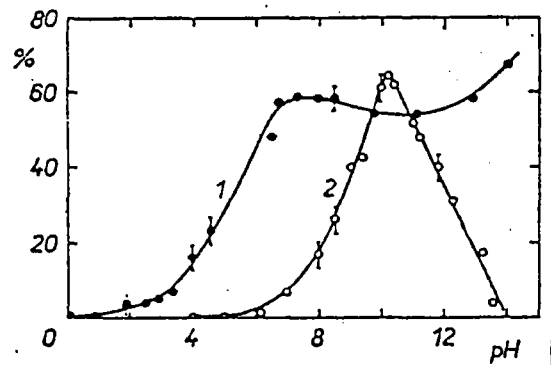


FIGURE V.10 : Adsorption de traces de manganèse sur du papier (1) et sur du polyéthylène (2), en fonction du pH. (d'après Benes et Majer, 1980, p 179). La teneur en ions manganèse de la solution ne figure pas dans la publication citée, pas plus que sa force ionique.

HAUTEUR DE PIC (cm)

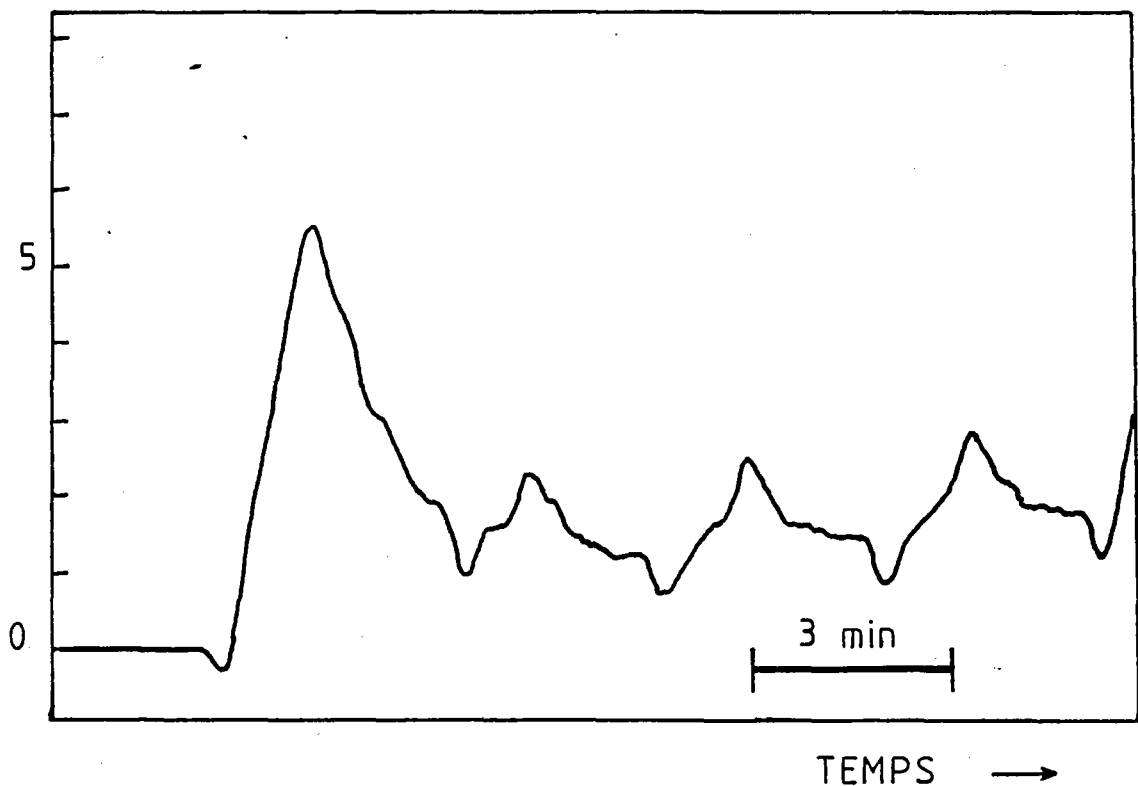


FIGURE V.12 : Influence d'un mouillant sur la forme des signaux d'absorption, en eau déionisée. Mouillant utilisé : Brij; 0,1 ml sont dilués dans 50 ml d'eau déionisée, 1 ml de cette solution est ajouté à 50 ml de solution de LVM. Le pic de gauche correspond à un échantillon de 80 nmol/kg.

HAUTEUR DE PIC (cm)

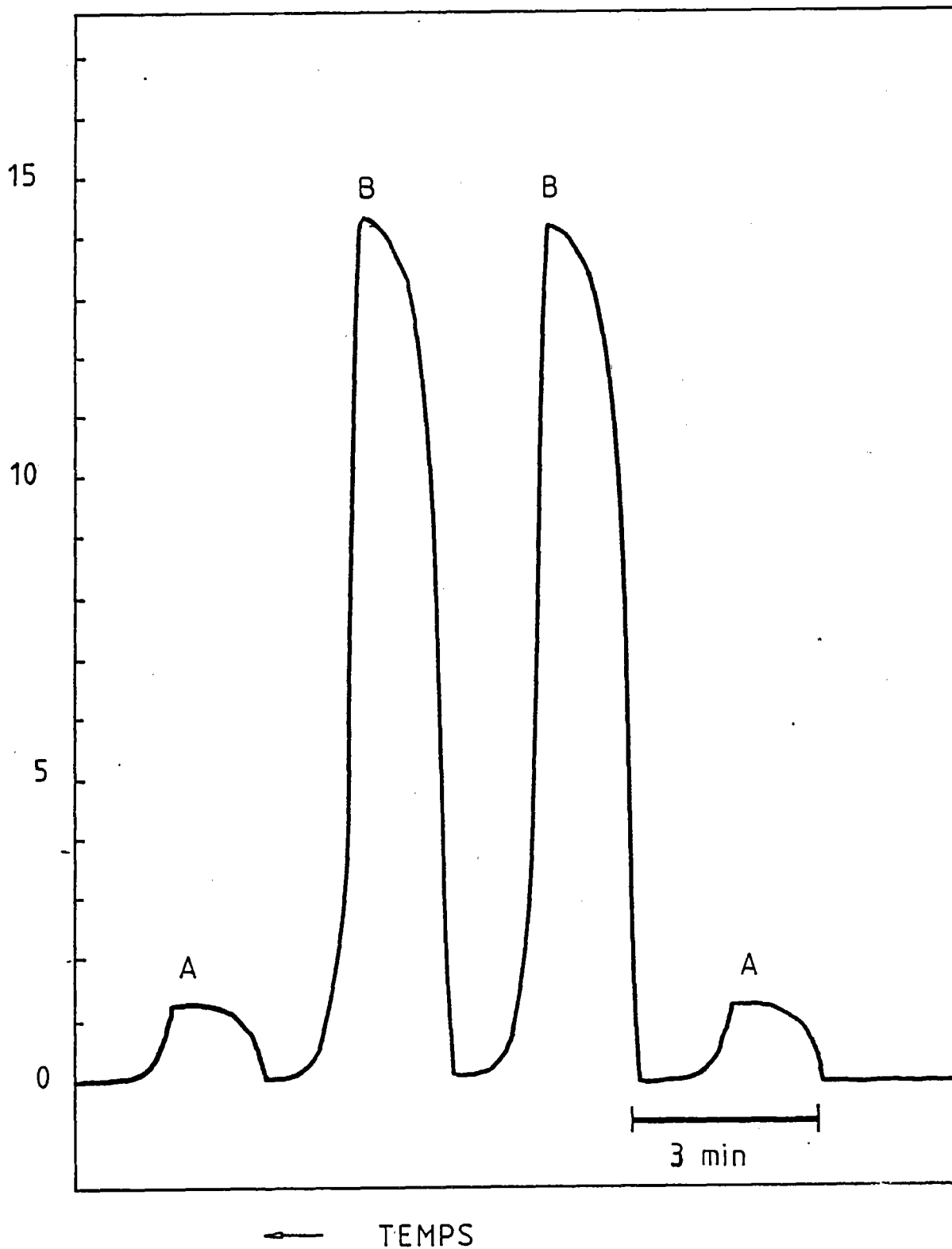


FIGURE V.11 : Absence d'effet mémoire en eau de mer.

A : (Mn) = 18 nmol/kg, B : (Mn) = 180 nmol/kg.

Benes et Majer (1980, page 178), données reprises sur la figure V.10.

Toutefois, on notera que l'effet mémoire :

- 1) n'apparaît pas en eau déionisée pour des concentrations inférieures à 100 nmol/kg,
- 2) n'a pu être observé en eau de mer, même pour des teneurs supérieures à 100 nmol/kg (figure V.11).

Le second point est satisfaisant et n'a rien de surprenant. En eau déionisée l'ion manganèse, présent à des teneurs inférieures à 200 nmol/kg (soit 10^{-6} %), est le seul cation métallique présent. Lorsqu'on travaille en eau de mer, la concentration totale en cations métalliques, en compétition avec les ions manganèse pour les sites d'adsorption, est de l'ordre de 1 %. Nous considérons la méthode comme libre de tout effet mémoire dans l'analyse d'échantillons d'eau de mer.

V - 5 . 12 Aspects Hydrauliques

Classiquement un agent tensio-actif est utilisé pour régulariser le séquençage du flux réactionnel par les sections gazeuses et favoriser une progression sans à-coups. De tels mouillants (Levor, Brij, Triton) sont le plus souvent des agents chélatants. La possibilité existe qu'ils complexent le manganèse et le masquent vis à vis de la réaction colorimétrique. Un essai a montré que les signaux d'absorbance sont modifiés par la présence du mouillant (figure V.12). Nous avons donc choisi de travailler sans mouillant, ce qui est possible sur un circuit de faible longueur (la perte de charge croît avec la longueur du circuit) et plus aisé en eau de mer qu'en eau distillée (Aminot, 1982, comm. pers.).

Une cause d'instabilité hydraulique, remarquable par son effet sur la ligne de base est le mélange turbulent des réactifs avec le flux principal. Ce mélange est réalisé par des injecteurs, choisis en fonction du débit, de la viscosité ou de la densité du réactif introduit. Nous avons obtenu les meilleurs résultats avec des injecteurs de type A 1), constitué d'une fin capillaire métallique en platine débouchant dans le flux principal. Leur emploi est impératif pour l'introduction des trois réactifs.

Une modification du solvant utilisé pour un des réactifs a été rendue nécessaire lors de l'automatisation. Strickland et Parsons diluent le leuco

vert malachite dans l'acétone, solvant aprotique, que nous n'avons pas réussi à injecter dans le flux aqueux sans turbulences. Augmenter (jusqu'à un facteur cinq) la durée de l'étape de mélange suivant l'injection de la phase organique n'a pas permis de réduire l'instabilité de ligne de base. Le changement de position de l'injecteur (injection ascendante, descendante ou horizontale) est aussi resté sans effet. Par contre, le remplacement de l'acétone par une phase aqueuse a permis l'injection sans turbulences.

Après un début de mise au point sur chaîne Technicon, nous avons essayé, pour tenter de limiter l'encombrement du circuit, de remplacer la pompe péristaltique Technicon par une pompe péristaltique de plus petites dimensions. Cela n'a pas été possible car l'injection de l'air a posé problème. La pompe Technicon possède un dispositif, protégé par un brevet, qui permet l'injection d'une quantité donnée d'air à un instant donné. Ce dispositif (Airbar) permet l'injection forcée de bulles 1) parfaitement régulières 2) également espacées. En l'absence de ce dispositif l'hydraulique perd en régularité. Pour la réaction au leuco vert malachite, la légère variation de conditions réactionnelles existant entre un segment aqueux et ses voisins suffit à créer une instabilité de ligne de base interdisant toute mesure.

Un dernier point relatif à l'hydraulique est le degré de friction du fluide sur les parois du circuit réactionnel. Le lavage du circuit durant une demi heure, avant la première utilisation, par une solution diluée 1/10 d'acide chlorhydrique, lavage réalisé à l'origine pour des raisons chimiques (lessivage des parois), est bénéfique sur le plan hydraulique. Cela peut résulter d'une élimination des colloïdes adsorbés qui créent une couche limite freinant la progression (Benes et Majer, 1980).

V - 5 . 2 CHOIX D'UN CIRCUIT FERME

Le choix d'un travail sans mouillant ne nous a pas permis de travailler en circuit "ouvert". Dans un tel circuit on repompe seulement le flux débullé traversant la cuve du colorimètre, tandis que le reste du flux (bulles + excédent de liquide) est évacué à l'air libre. Dans notre montage, en circuit fermé, ce dernier flux est évacué via la pompe proportionnante, ce qui limite l'instabilité hydraulique, toutes les entrées et sorties de fluides ayant lieu à débit imposé.

L'inconvénient majeur du travail avec un circuit fermé vient de l'incertitude sur les débits d'entrée et de sortie. Le débit nominal des tuyaux de pompe utilisés, tuyaux "calibrés", est certifié à dix pour cent près. Pour un circuit analytique dont le débit total est de 2 ml/min, ce qui est le cas de

notre montage, l'incertitude sur le débit est de 0,2 ml/min, soit deux fois le débit du plus petit tuyau utilisé. Or l'hydraulique n'est satisfaisante qu'en cas d'égalité des flux d'entrée et de sortie. Pour cela, à chaque renouvellement du jeu de tuyaux de pompe, il est nécessaire d'ajuster, par essais successifs, le débit du circuit, en jouant sur le débit du flux bullé évacué directement à l'évier. Une fois réalisé, cet ajustement se maintient pendant la durée de vie du jeu de tuyaux.

V - 5 . 3 OPTIMISATION DES PARAMETRES REACTIONNELS

Nous présentons ici les résultats de l'optimisation des paramètres réactionnels : température, pH, concentration des réactifs. Tous ces paramètres ont en commun le point suivant : des valeurs trop faibles ne donnent qu'une coloration insuffisante ou nulle, une augmentation entraîne l'apparition ou le renforcement de la coloration, des valeurs trop élevées amènent une instabilité réactionnelle, la quantification du manganèse n'est alors plus possible. Nous avons déterminé les plages optimales de travail par une optimisation successive des paramètres.

V - 5 . 31 Température

La température a une importance critique du fait que nous travaillons hors équilibre, à coloration partiellement développée. La première conséquence est la nécessité de travailler à température constante, particulièrement pour les spires de coloration. Expérimentalement cela implique, au minimum, la travail à température contrôlée au niveau de ces spires. Une variation de 1°C de la température des spires de coloration, dans la gamme de température où nous travaillons, entraîne une variation de coloration (dérive de ligne de base) équivalente à un échantillon de teneur 20 nmol/kg (figure V.13).

La seconde conséquence est que l'optimum de température est situé dans une étroite plage. Strickland et Parsons (1968b) travaillent à une température comprise entre 23°C et 26°C, stabilisée à un degré près, c'est à dire que la totalité de la réaction a lieu à cette température. Avec une méthode à flux continu, il est possible de modifier sélectivement la température après l'injection d'un réactif donné.

V - 5 . 31-1 température des spires de coloration : optimum 25°C

Nous avons prévu, initialement, d'agir spécifiquement sur les spires de coloration, pour favoriser le développement de cette dernière. La figure V.14 présente l'évolution de la hauteur de pic en fonction de la température des spires de coloration. La variation va dans le sens prévu. L'influence, non plus seulement sur un unique échantillon, mais sur une gamme d'étalonnage apparaît sur la figure V.15. Une température de l'ordre de 25°C pour les seules spires d'action du leuco vert malachite est optimale.

HAUTEUR DE PIC
(cm)

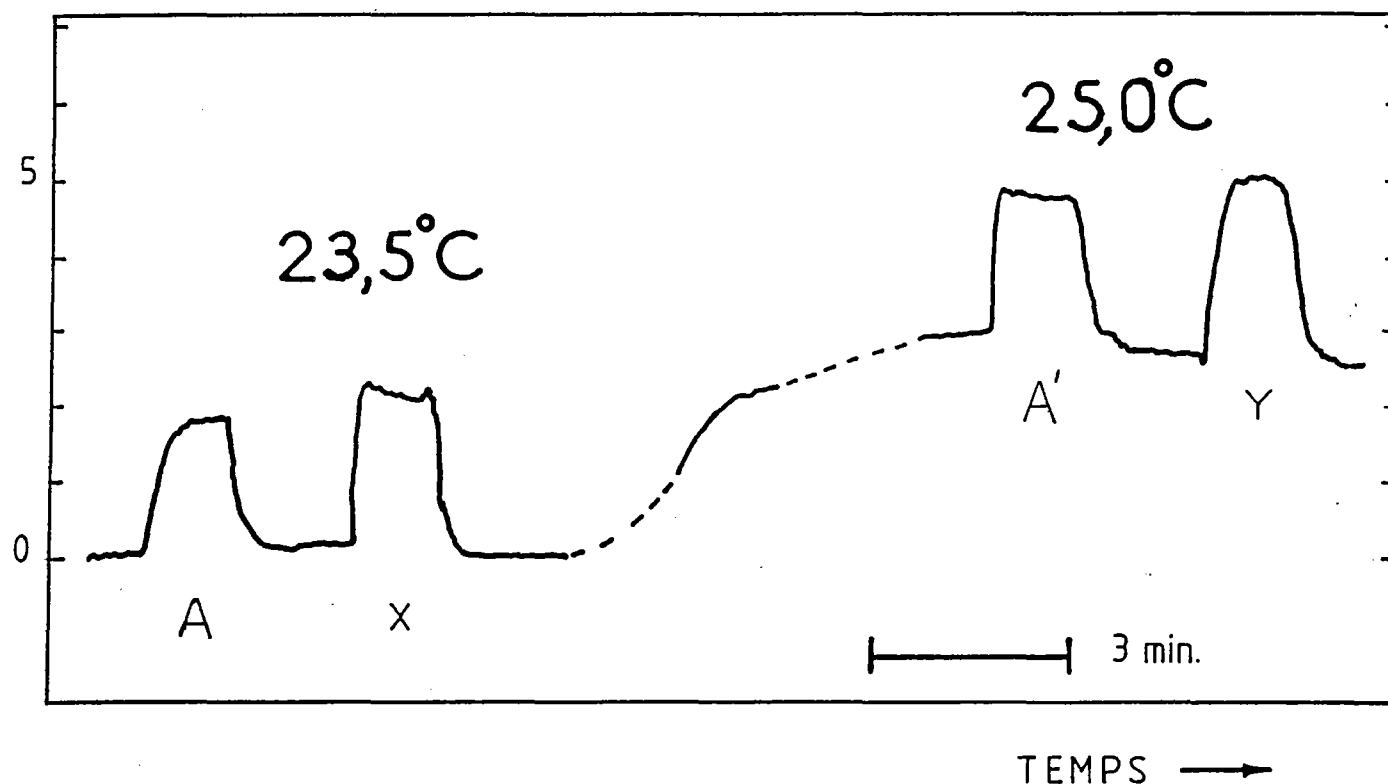


FIGURE V.13 : Influence de la température des spires d'action du LVM sur la ligne de base.

A : (Mn) = 25 nmol/kg , spires LVM : 23,5 °C

A' : (Mn) = 25 nmol/kg , spires LVM : 25,0 °C.

On ne s'étonnera pas de la ligne de base décroissante à 25°C : la régulation de température, en tout ou rien, ne tient pas compte de l'inertie des résistances chauffantes. La température n'est donc pas encore stabilisée pour l'échantillon A' (excès de température évalué à 0,2°C). La ligne de base est, par contre, stable avant la montée en température.

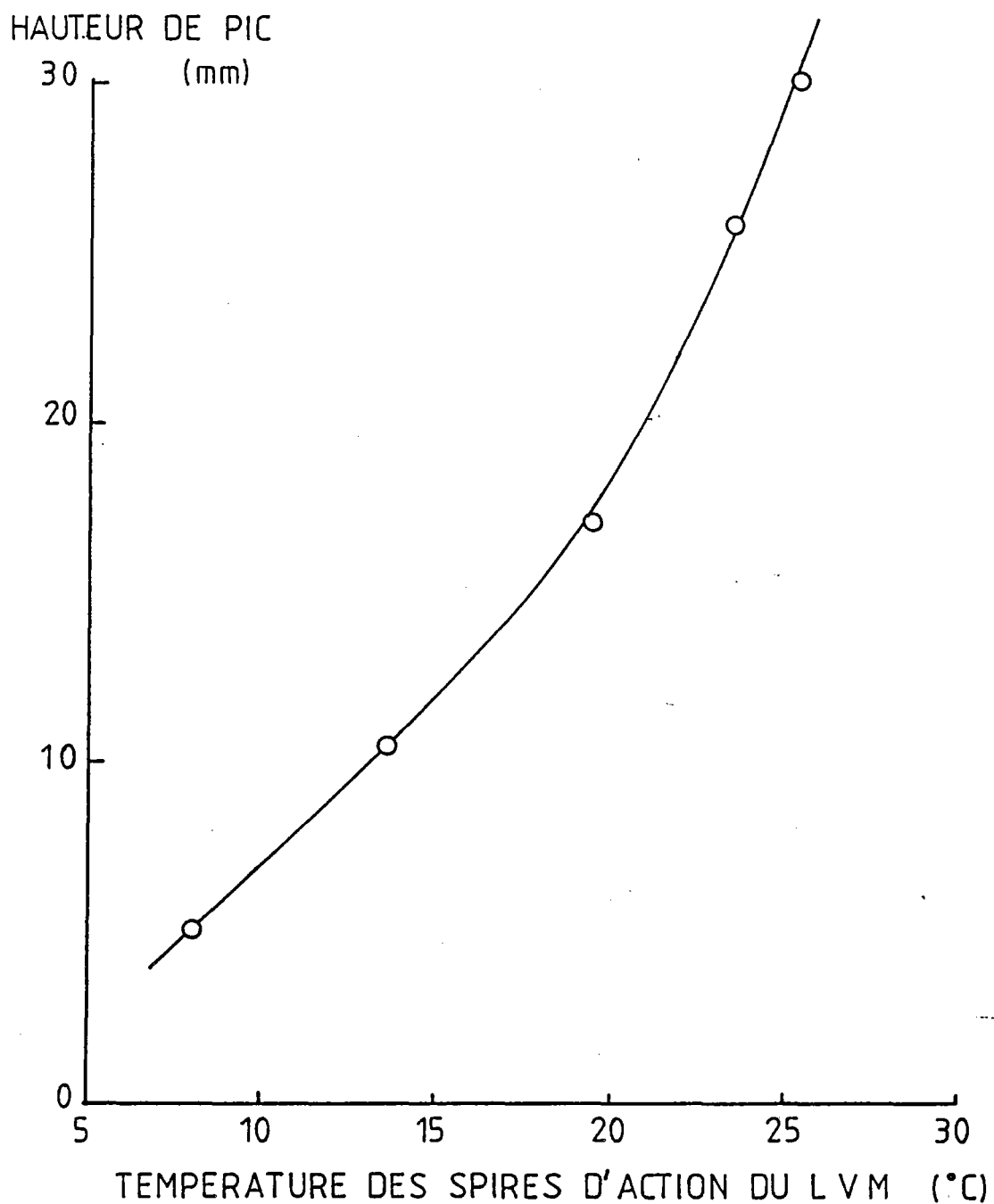


FIGURE V.14 : Influence de la température des spires d'action du LVM sur la hauteur de pic. L'échantillon a une teneur en manganèse de 95 nmol/kg. Les hauteurs de pics sont inférieures à celles de la réaction optimisée, les mesures ayant été effectuées en cours d'optimisation.

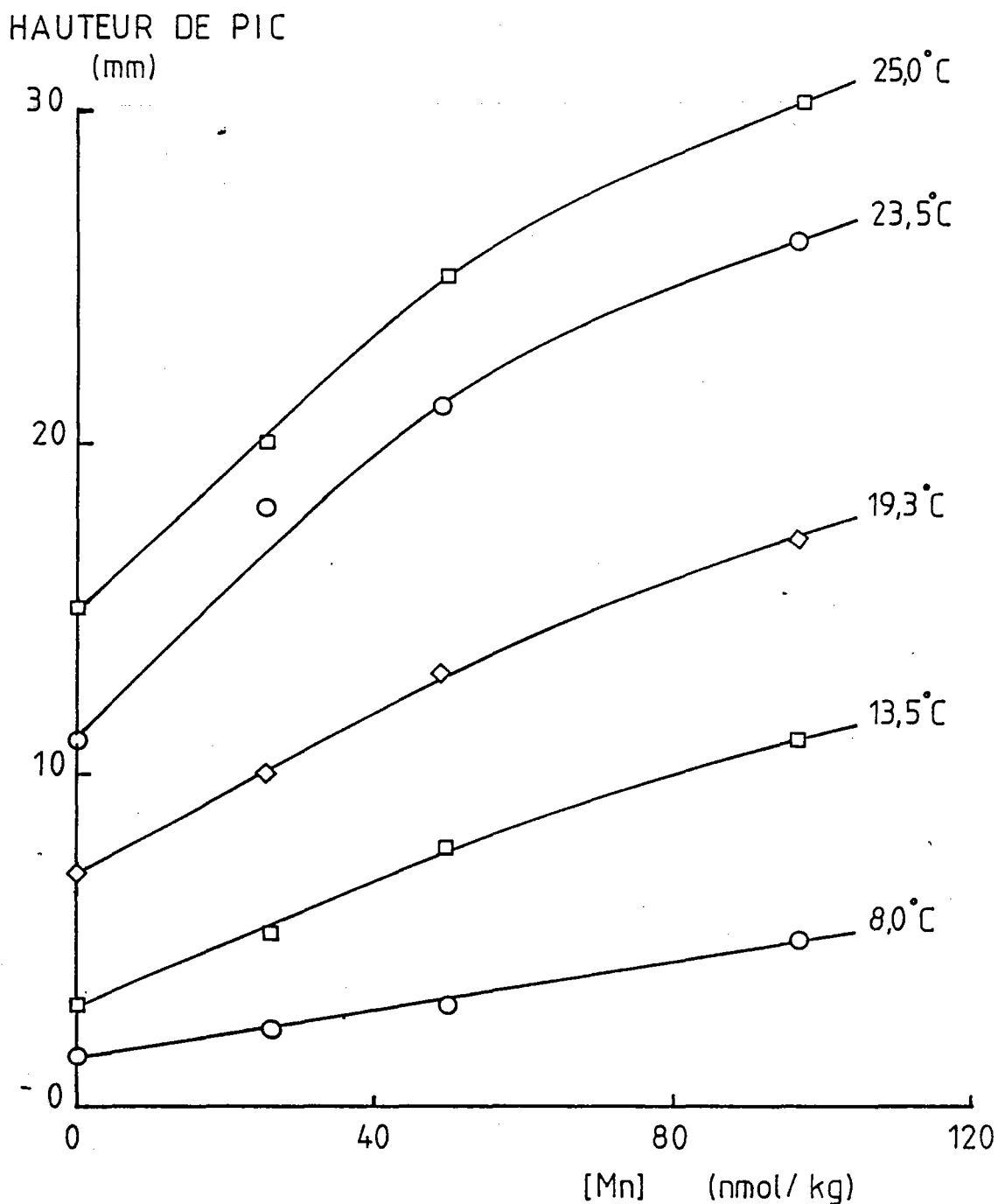


FIGURE V.15 : Influence de la température des spires d'action du LVM sur les courbes d'étalonnage.

NB : On ne s'étonnera pas de ce que la hauteur de pic pour une teneur nulle en manganèse soit différente de zéro. Cet effet a pu être ultérieurement supprimé. De même, la courbure notable des courbes d'étalonnage correspondant à des températures supérieures à 20°C a pu être réduite par une modification du circuit analytique. C'est un effet de la réaction secondaire de destruction du colorant VM : $VM \text{ (colorant)} \rightarrow X \text{ (incolore)}$, catalysée elle aussi par le manganèse (cf section V-1). Une diminution du temps de coloration a permis de s'en affranchir.

V - 5 . 31-2 température des autres spires de mélange : optimum 16°C

Une même température de 25°C pour la totalité des spires de mélange conduit par contre à une réaction erratique, avec une ligne de base fortement dégradée (l'amplitude de l'instabilité peut dépasser la hauteur de pic d'un échantillon de 20 nmol/kg). Cette dégradation est d'autant plus sensible que la réaction est mieux optimisée en limite de détection. Selon notre expérience, réguler la température des réactifs (y compris le LVM) et des spires d'action des deux premiers réactifs à 16°C est idéal pour ce qui est de la ligne de base. Cette faible température favorise une ligne de base stable et de faible absorbance. 19°C est la température à ne pas dépasser pour le réactif LVM et les premières spires de mélange.

V - 5 . 31-3 cas de la température du réactif LVM

Une étude fine des conditions thermiques optimales a pu être réalisée avec trois régulations de températures, indépendantes, la première pour les deux premiers réactifs et leur spires de mélange, la seconde pour thermostatier les seules spires d'action du LVM, la troisième pour contraindre la température d'injection du LVM. [N.B. : Une régulation en température, infra-ambiante, du réactif LVM avant son passage dans la pompe péristaltique serait d'effet limité car le réactif s'échauffe légèrement lors du passage dans la pompe. Nous avons ici imposé la température du LVM immédiatement avant son injection dans le circuit réactionnel.] Toutes les autres températures étant contraintes, une augmentation de la seule température d'injection du LVM, de 10°C à 28°C, entraîne une élévation de la ligne de base, tandis que le niveau de coloration du pic causé par un échantillon reste stable (figure V.16). Une température élevée du réactif LVM est donc néfaste, elle entraîne une diminution de la hauteur des pics, par la seule élévation du niveau de coloration de la ligne de base. Dans la pratique, réguler le réactif LVM à "basse" température (16°C), comme les spires d'action des deux premiers réactifs est apparu suffisant.

V - 5 . 31-4 réalisation pratique

On voit qu'il est nécessaire, dans le cas idéal, de disposer de deux systèmes de régulation de température, un à température inférieure à l'ambiante (16°C), un à température supérieure (25°C). Toutefois, on peut se dispenser d'une régulation à 25°C, au prix d'une perte assez faible en sensibilité, si l'on travaille dans un local climatisé à 20°C - 25°C, et dont la température est parfaitement stabilisée. Cela peut être le cas d'un conteneur labo dans une action à la mer. Néanmoins, si la ligne de base laisse apparaître une ondulation périodique, la climatisation du local n'est pas adaptée et une régulation de température indépendante doit être utilisée.

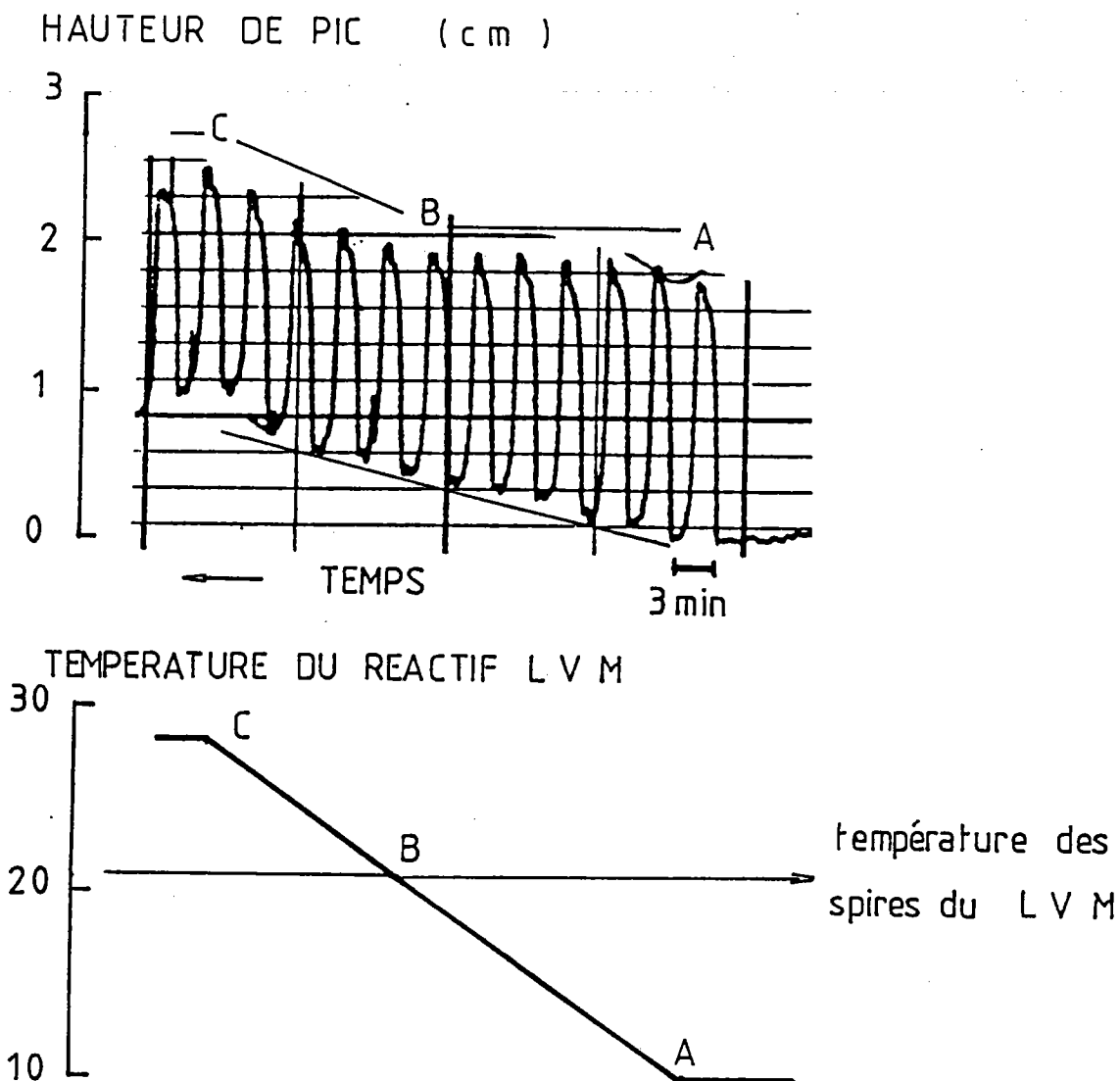


FIGURE V.16 : Elévation de la ligne de base causée par une augmentation de la seule température du réactif LVM de 10 à 28°C. La variation de température est fonction linéaire du temps.

Les autres réactifs et leurs spires de mélange sont à 12°C, tout comme l'échantillon, de teneur 20 nmol/kg qui est injecté de manière répétée. Les spires d'action du LVM sont à 21°C.

Tant que la température d'injection du LVM reste inférieure à celle des spires d'action du LVM (de A à B), l'augmentation de température du réactif entraîne une élévation de la ligne de base, sans variation de la coloration du pic. Dès que la température du réactif LVM dépasse celle de ses spires d'action, il augmente légèrement leur température (car la régulation de ces spires ne dispose pas de source froide), d'où une augmentation de la hauteur de pic, à partir de B.

Cette expérience met donc en évidence que :

- 1) la température du LVM influe sur la coloration de la ligne de base,
- 2) la température des spires d'action du LVM influe sur le niveau de coloration des échantillons.

Si la température du local de travail n'est pas stabilisée, on régulera l'ensemble des spires à 19°C. Cela implique que la régulation en température comporte une source de froid. Si cette condition n'est pas réalisée, et que la température ambiante est supérieure à 23°C -25°C, il n'est pas possible, selon notre expérience, de travailler avec une limite de détection satisfaisante. La réaction devient erratique. Si l'on est contraint d'effectuer les mesures dans ces conditions, il est nécessaire de modifier les conditions chimiques (abaissement du pH, dilution des réactifs), ce qui dégrade la limite de détection de la méthode.

Nous avons réalisé un système de régulation de température répondant à la fois à notre impératif de faible longueur de circuit analytique et à nos contraintes de température. Les systèmes de bain-marie de la firme Technicon augmentent la longueur du circuit; en outre, ils ne permettent pas, à notre connaissance, de réguler à température inférieure à l'ambiante.

Notre montage est représenté figure V.17. Les spires de mélange sont immergées dans un bain d'eau de faible volume (une centaine de millilitres). L'unité de régulation de température proprement dite, comprenant la pompe de circulation, est posée sur le sol, sous la paille, idéalement à la verticale du montage, mais peut en être éloignée de quelques mètres. Le système possède deux atouts: 1) Le groupe de régulation de température (source de froid + source de chaud + régulation + pompe de circulation + réserve d'eau), placé en niveau bas, minimise ainsi l'encombrement des surfaces de travail. 2) La géométrie compacte du circuit analytique est conservée.

La pompe de l'unité de régulation assure à la fois l'agitation de la réserve d'eau en niveau bas (pour assurer une température homogène) et la circulation de l'eau, depuis la réserve jusqu'au bain-marie. La régulation de débit est effectuée par une pince de Mohr placée sur le tuyau ascendant. Le retour de l'eau en niveau bas a lieu par gravité. On s'assurera que le tuyau de retour soit d'un diamètre suffisant (> 1 mm). Le comportement à la mer de ce montage est très bon.

Le bain-marie en niveau haut est réalisé dans un récipient en plastique, dont la face supérieure a été ôtée (l'emballage de certains produits chimiques en poudre convient tout à fait). Deux incisions verticales sur des faces opposées permettent le passage des tuyaux d'entrée et de sortie du flux réactionnel. L'étanchéité est assurée par un mastic polymère, qui ne durcit pas, et n'induit pas de contraintes mécaniques sur les spires. Pour des températures inférieures à 30-35°C l'étanchéité est satisfaisante. C'est le cas de notre circuit, où la température est, au plus, de 25°C. On veillera à ce que les spires soit posées sur un support, ou sur le fond du bain-marie. Les raccords manchonnés entre élément du circuit peuvent être immergés dans le bain-marie. Ils seront bien dimensionnés (2 à 3 cm de long), et entourés d'une

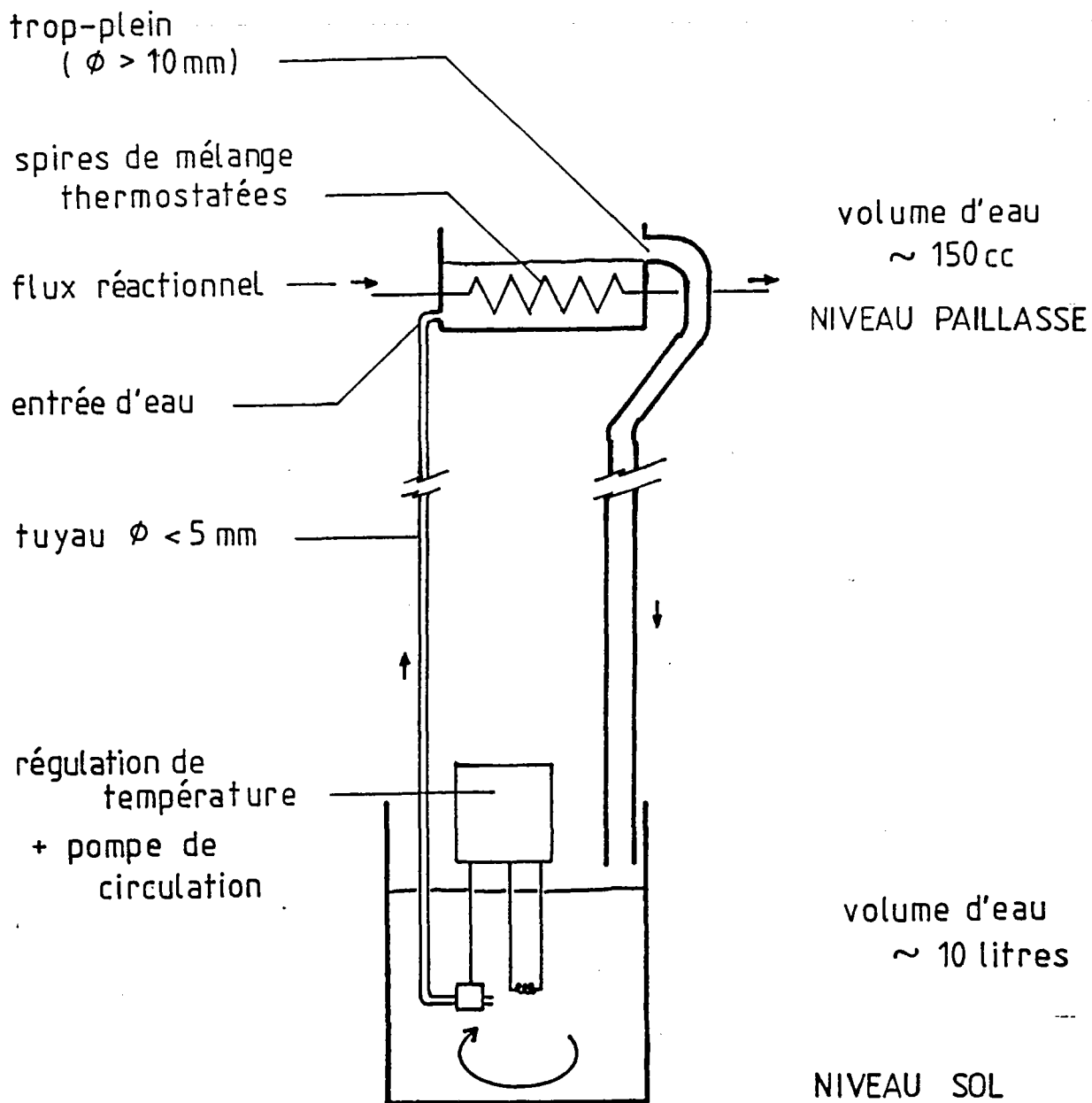


FIGURE V.17 : Schéma du bain d'eau utilisé pour la régulation de température des spires de mélange.

gaine de protection en matériau thermorétractable. Le comportement de ce bain marie "à l'air libre" est bon. Il est apparu bien meilleur que celui d'un autre montage, que nous avons expérimenté auparavant, dans lequel le bain-marie était hermétiquement fermé, et en légère surpression pour assurer la circulation de l'eau. L'étanchéité de ce premier montage était difficile à assurer.

V - 5 . 32 pH Réactionnel

Un pH réactionnel dans l'intervalle 4,05 - 4,10 nous est apparu optimal, compte tenu des choix effectués sur les autres paramètres. Pour des valeurs égales ou supérieures à 4,20 la réaction devient erratique. On observe alors une ligne de base instable, dérivant progressivement vers des niveaux d'absorption élevés, résultat que nous attribuons à la formation d'un dépôt (VM ou LVM) sur la cuve du colorimètre.

La figure V.18 présente les droites d'étalonnage obtenues pour différentes valeurs de pH. Une variation du pH réactionnel de 0,50 unité amène un triplement de la sensibilité. On voit là tout l'intérêt d'un travail à pH élevé, en restant, bien sûr, dans un domaine de stabilité de la ligne de base.

V - 5 . 33 Concentration des Réactifs

5 . 33-1 tampon

Le pH réactionnel est imposé par un tampon acétate (acide acétique + soude). Pour un pH réactionnel optimal dans l'intervalle 4,05 - 4,10, le tampon doit être dans l'intervalle 4,30 - 4,35. Le milieu réactionnel comprend en effet d'autres composés influant sur le pH : l'eau de mer, le périodate en solution dans la soude diluée, le LVM en solution dans HCl dilué.

La concentration du tampon est un paramètre d'importance secondaire, il suffit que le tampon soit de force suffisante pour compenser les différences de pH pouvant exister entre échantillons d'eau de mer. Nous avons choisi un tampon à 7,5 % (v/v) en acide acétique. Des valeurs plus élevées sont possibles mais leur plus grande viscosité rend l'injection dans le flux réactionnel plus turbulente. Le tampon ne peut toutefois pas assurer la stabilité du pH dans le cas d'un échantillon d'eau de mer acidifié pour sa conservation. La méthode au leuco vert malachite ne peut analyser directement de tels échantillons, que ce soit en mode manuel ou en mode automatique.

Le tampon acétate peut se conserver pendant quelques semaines sans altération. Au delà d'un mois son pH diminue sensiblement, mais le tampon peut

HAUTEUR DE PIC (mm)

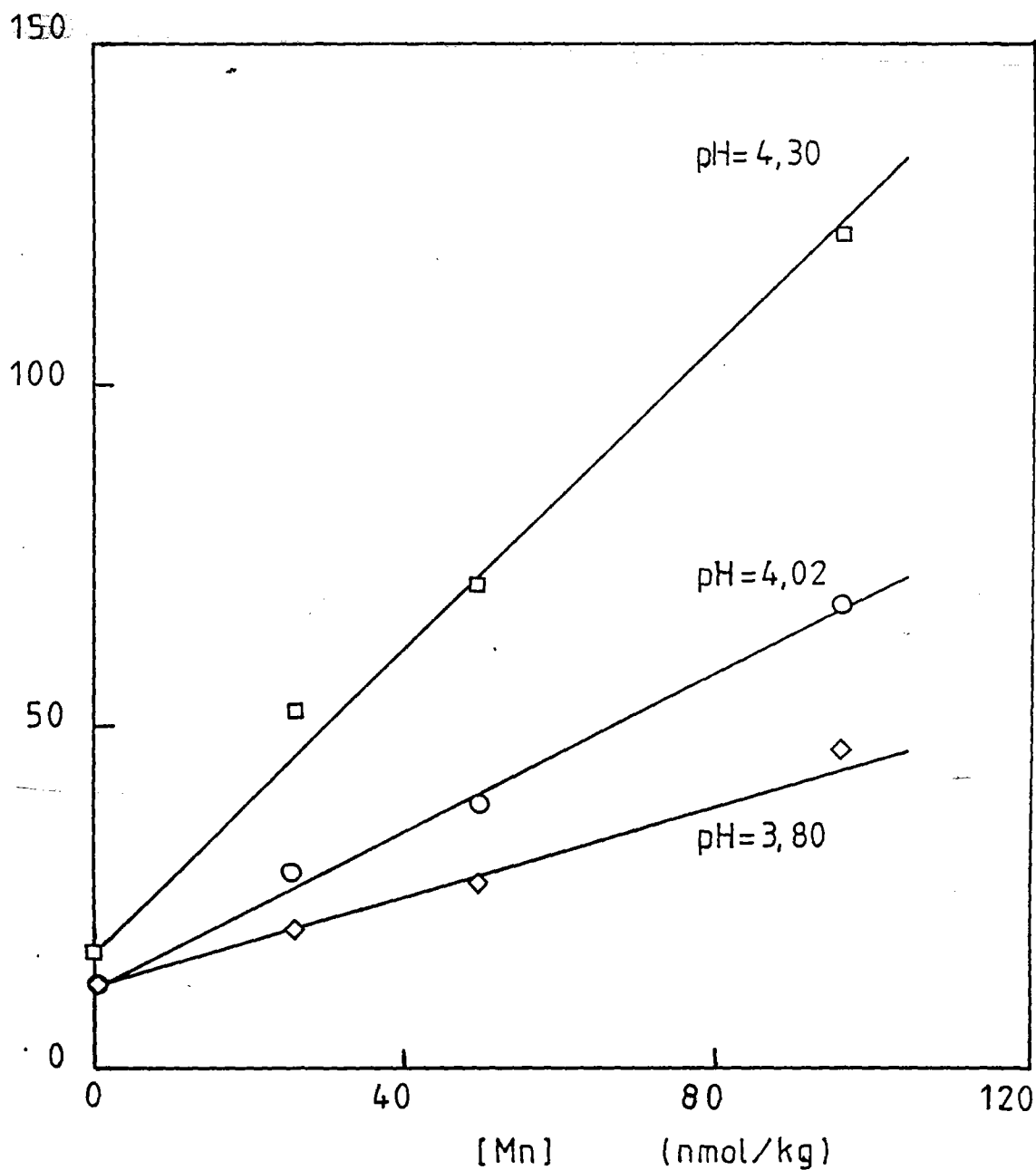


FIGURE V.18 : Influence du pH réactionnel sur la sensibilité de la méthode. On ne s'étonnera pas de la présence de points expérimentaux à pH = 4,30. Les conditions expérimentales sont ici légèrement différentes de celles de la réaction optimisée. Dans cette dernière, les concentrations en réactifs sont supérieures, ce qui permet de travailler à pH inférieur (4,10).

être utilisé après rééquilibrage du pH. Dans le cas d'une mission embarquée, un pH-mètre est donc nécessaire, même si les tampons sont préparés avant la mission.

5 . 33-1 périodate

Le périodate de potassium permet d'oxyder les ions manganoux en formes de degré d'oxydation supérieur (cf section V-3). Une concentration élevée de périodate favorise l'oxydation du manganèse, notamment en eau de mer, où le manganèse est en concurrence avec d'autres ions, on pense aux chlorures. La concentration optimale est fixée à 3 grammes de périodate de potassium par litre de réactif. Au delà la dissolution est difficile à froid.

5 . 33-3 leuco vert malachite (LVM)

Le leuco vert malachite est le précurseur du vert malachite. Il n'est pas soluble dans l'eau, à pH neutre, aussi Strickland et Parsons utilisent-ils l'acétone comme solvant. Nous avons été amenés, pour obtenir un mélange sans turbulences, à dissoudre le LVM dans une solution d'acide dilué. L'optimum de concentration, est de 100 mg de LVM par litre de réactif (fig V.19). Des valeurs supérieures entraînent une ligne de base irrégulière. Une légère coloration verte de la solution de LVM, causée par des traces de VM, ne nuit pas lorsqu'elle reste stable : une absorbance de 0,1 (mesurée à 620 nm avec une cuve de longueur 1 cm) est tolérable. Strickland et al. (1968b) effectuent une recristallisation dans l'éthanol, nous n'avons pas effectué cette opération, source d'une possible contamination en manganèse.

HAUTEUR DE PIC
(mm)

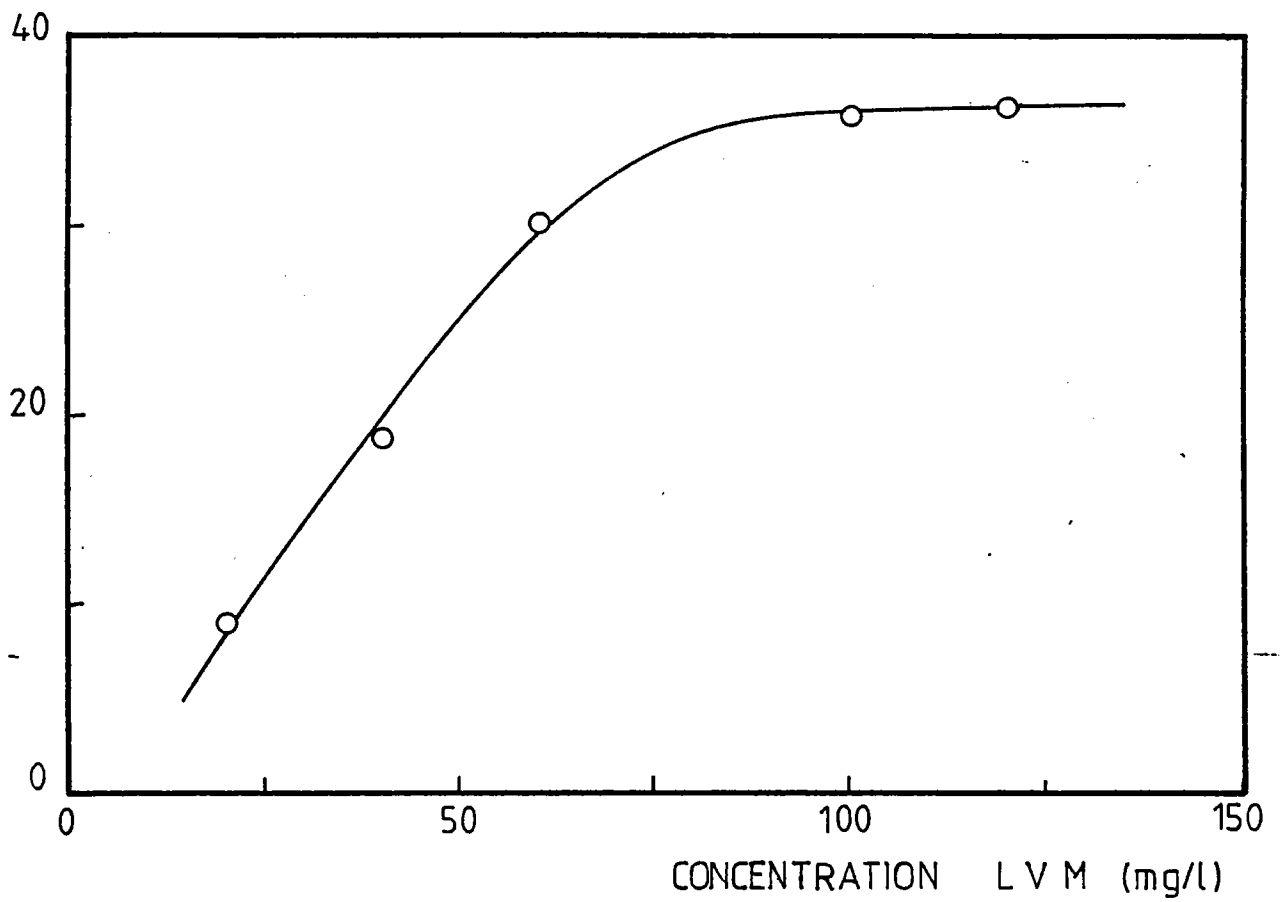


FIGURE V.19 : Influence de la concentration en LVM sur la hauteur de pic.
(concentration de l'échantillon : (Mn) = 36 nmol/kg)

ABSORBANCE

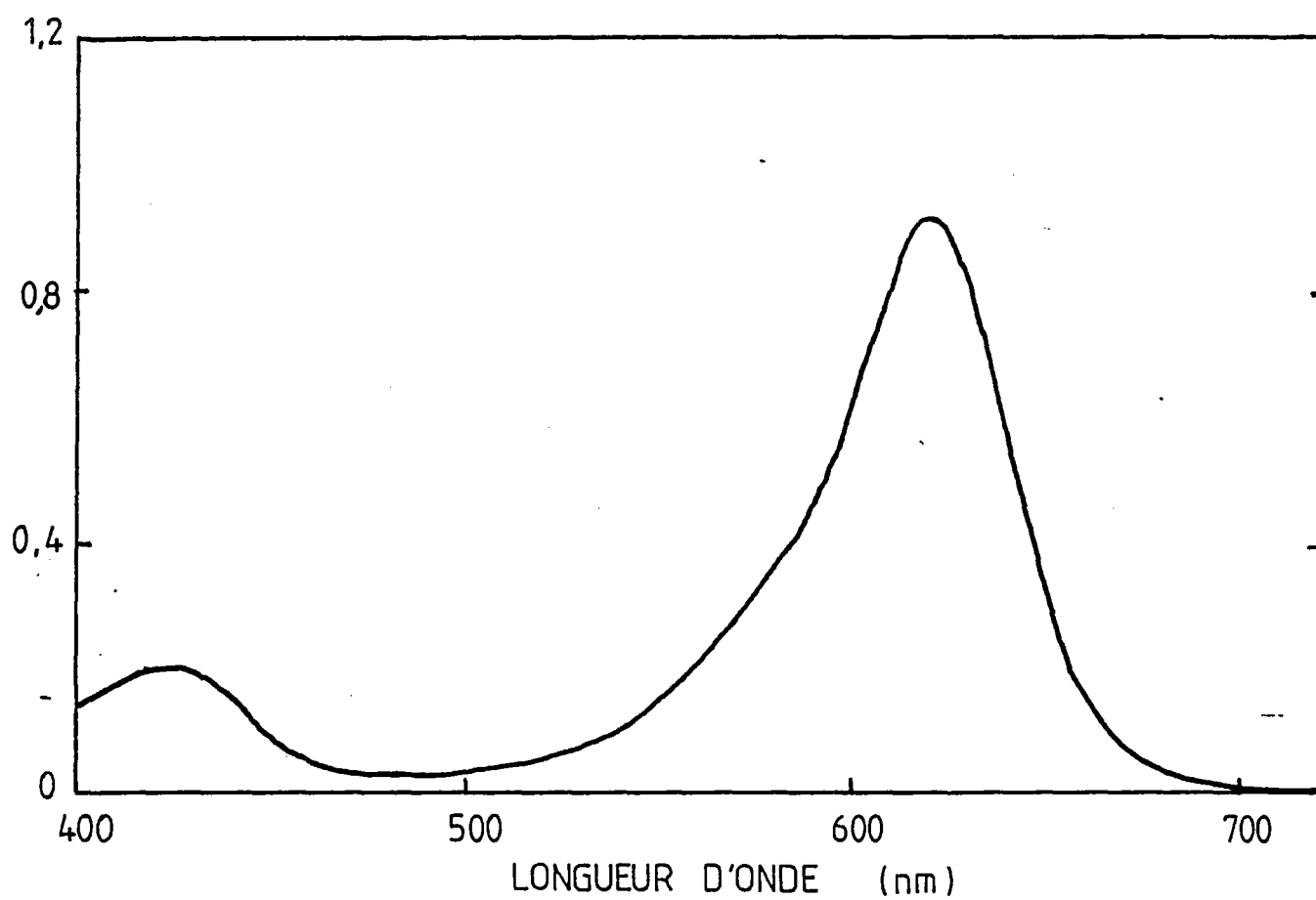


FIGURE V.20 : Spectre d'absorption du cation vert malachite, en solution aqueuse.

V - 5 . 4 MODE OPERATOIREPREPARATION DES REACTIFSEau déionisée

Elle est obtenue par distillation (sur appareil de distillation en continu), et purification extemporanée sur appareil Milli-Q à 3 cartouches (Millipore). La teneur en manganèse de l'eau fournie par le réseau peut dépasser, certains jours, les 50 ppb (900 nmol/kg) de la norme OMS d'une eau potable (le fait est attribué à l'altération d'une canalisation en fer). L'eau distillée contient moins de 20 nmol/kg, l'eau sortant du déioniseur Milli-Q moins de 0,2 nmol/kg, mesures effectuées par AAS four, directement, ou après concentration sur silice greffée par l'hydroxy-8 quinoléine.

Tampon acétate

Diluer 75 ml d'acide acétique (Merck Suprapur, Mn < 2 ppb) dans de l'eau déionisée pour obtenir un volume de 1000 ml. Ajouter avec précaution une solution de soude (soude Aristar Ultrapur, Mn < 50 ppb, 10 g pour 25 ml d'eau), jusqu'à obtention d'un pH de 4,35. La solution se conserve quelques semaines en flacon polyéthylène.

Solution de périodate

Dans une fiole jaugée de 500 ml dissoudre une pastille (# 0,2 g) de soude (Aristar Ultrapur) dans environ 300 ml d'eau désionisée. Dissoudre 3,0 g de périodate de sodium (BDH) puis compléter à 500 ml.

Nous opérons à température ambiante, même si la dissolution est lente, car chauffer pourrait favoriser la mise en solution d'éléments métalliques venant de la paroi. La solution se conserve une semaine à l'abri de la lumière. Si l'on préfère la préparer quotidiennement, 100 ml suffisent. On veillera à réduire aussi d'un facteur 5 la teneur en soude (dissoudre une pastille puis évacuer les 4/5 de la solution).

Solution de leuco vert malachite

Dans une fiole jaugée de 100 ml, verser environ 5 ml d'eau déionisée, puis 500 µl d'acide chlorhydrique (Merck Suprapur, Mn < 2 ppb). Introduire 10 mg de leuco vert malachite (Aldrich ou Janssen), agiter jusqu'à dissolution, puis compléter à 100 ml.

Si le LVM contient des traces de vert malachite, la solution prend une teinte jaune-ocre lorsqu'on dissout le réactif, puis devient vert clair après dilution à 100 ml. La couleur jaune n'est pas la marque d'une altération. Pinta (1966, p 519) mentionne en effet l'utilisation du vert malachite comme indicateur coloré en milieu acide. La légère coloration verte due à des traces de vert malachite ne nuit pas (absorbance < 0,1, à 620 nm, avec une cuve de 1cm). Nous préparons une solution fraîche chaque jour.

Eau de mer de lavage

La cuve de lavage du passeur d'échantillon doit être alimentée en eau de mer "sans manganèse", puisque l'emploi d'eau déionisée, parfois rapporté dans l'analyse d'autres espèces n'est pas ici possible (fig V.6). Strickland et al. préparent l'eau de mer "sans manganèse" par précipitation en milieu basique des hydroxydes de Fe et Mn, (et aussi d'une fraction des hydroxydes de Ca et Mg), filtration, puis réacidification au pH naturel de l'eau de mer. Nous avons expérimenté, à terre, cette méthode contraignante, et avons jugé préférable d'utiliser comme eau de mer "sans manganèse" un échantillon n'ayant pas subi de traitement chimique.

On sait que la teneur en manganèse d'une eau de mer profonde, hors panache, est de l'ordre de 0,2 nmol/kg (Landing et Bruland, 1980). On peut donc considérer une telle eau comme exempte de manganèse pour une méthode d'analyse dont la limite de détection est seulement 2 nmol/kg. En mer, nous utilisons donc comme eau de mer "sans manganèse" une eau de fond (profondeur supérieure à 1500 m) prélevée hors panache hydrothermal. Cette eau peut aussi être utilisée à terre, à condition d'être congelée après prélèvement et décongelée peu de temps (moins de 48 heures) avant utilisation. Rappelons qu'une eau océanique de surface a une teneur en manganèse de l'ordre de 1 nmol/kg à 10nmol/kg, on ne peut donc l'utiliser comme eau de lavage.

Étalons de manganèse

Les solutions étalons d'eau de mer sont préparées quotidiennement, par ajouts dosés d'ions manganoux, à partir d'eau de mer "sans manganèse" et de dilutions extemporanées d'une solution stock 1000 ppm en manganèse, puis conservées dans des flacons fermés en polyéthylène ou polypropylène (Nalgène). Les rapports de dilution sont inférieurs à 1/100.

On sait que la réaction colorimétrique utilisée est sensible à la salinité des échantillons. Toutefois une dilution de 2 % de l'eau de mer lors de la préparation des étalons est sans effet sur le développement de la coloration. En outre, nous avons systématiquement tamponné les étalons, pour limiter une éventuelle précipitation du manganèse, par ajout de 1 ml de tampon acétate (pH = 4,35) par 100 ml d'eau de mer. Les échantillons ont aussi été tamponnés.

La solution stock 1000 ppm en manganèse est préparée indifféremment à partir du sulfate de manganèse monohydraté ($MnSO_4 \cdot H_2O$, Merck, pro analysii) ou d'étalons commerciaux, d'emploi plus facile en mer. Elle est molaire en acide chlorhydrique et se conserve plusieurs mois en flacon polyéthylène bien bouché.

MISE EN ROUTE

Faire tourner le circuit durant 15 minutes, en remplaçant réactifs et échantillons par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (Merck, Suprapur) dilué 1/10. Vérifier la régularité du séquençage gazeux, puis injecter eau de mer de lavage et réactifs.

ARRET

Faire tourner le circuit 5 minutes en remplaçant réactifs et eau de mer par une solution 1/10 d'acide chlorhydrique, puis par de l'eau déionisée, pendant 10 minutes.

HAUTEUR DE PIC (cm)

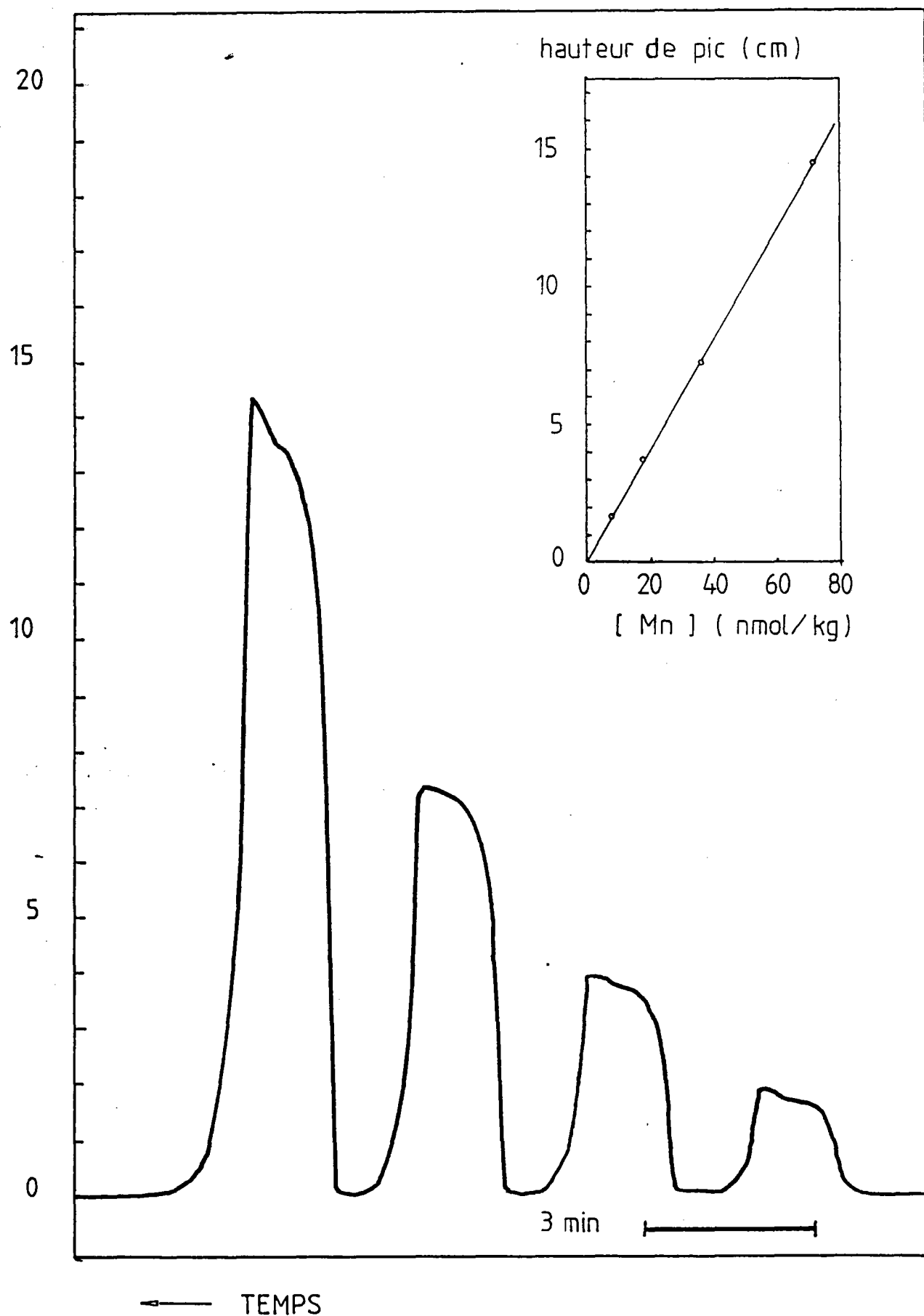


FIGURE V.21 : Droite d'étalonnage de la méthode automatique. Calibre de sortie du colorimètre : 8.0, sans filtrage du signal.

V - 6 PERFORMANCES ET LIMITESV - 6 . 1 PERFORMANCES ANALYTIQUES

- temps d'analyse d'un échantillon : < 10 min
- limite de détection : 2 nmol/kg
cette limite de détection est augmentée en cas de température excessive, et peut alors atteindre jusqu'à 10 nmol/kg par suite de l'instabilité de la ligne de base.
- domaine de travail : 0 à 200 nmol/kg
- domaine de linéarité : 0 à 80 nmol/kg, au minimum (cf figure V.21)
- capacités analytiques : 20 échantillons à l'heure
- cycle analyse / lavage : 90 sec / 90 sec
- sensibilité : mieux que 1 mm par nmol/kg
colorimètre 8.0, sans filtrage du signal.
- reproductibilité : mieux que 5 % (cf figure V.22)
déterminée sur 5 analyses successives d'un même échantillon.
- volume d'échantillon requis : quelques millilitres
- spécificité de la réaction : très faible dans l'absolu (voir plus bas)
satisfaisante pour notre utilisation
- comportement à la mer : satisfaisant (voir plus bas)

V - 6 . 2 LIMITES D'UTILISATIONV - 6 . 21 Comportement à la Mer

Deux missions embarquées de longue durée ont permis de juger l'adaptation de la méthode aux conditions du travail embarqué (MD 37, sur N/O Marion Dufresne, et Géocyarise sur N/O Nadir).

HAUTEUR DE PIC (cm)

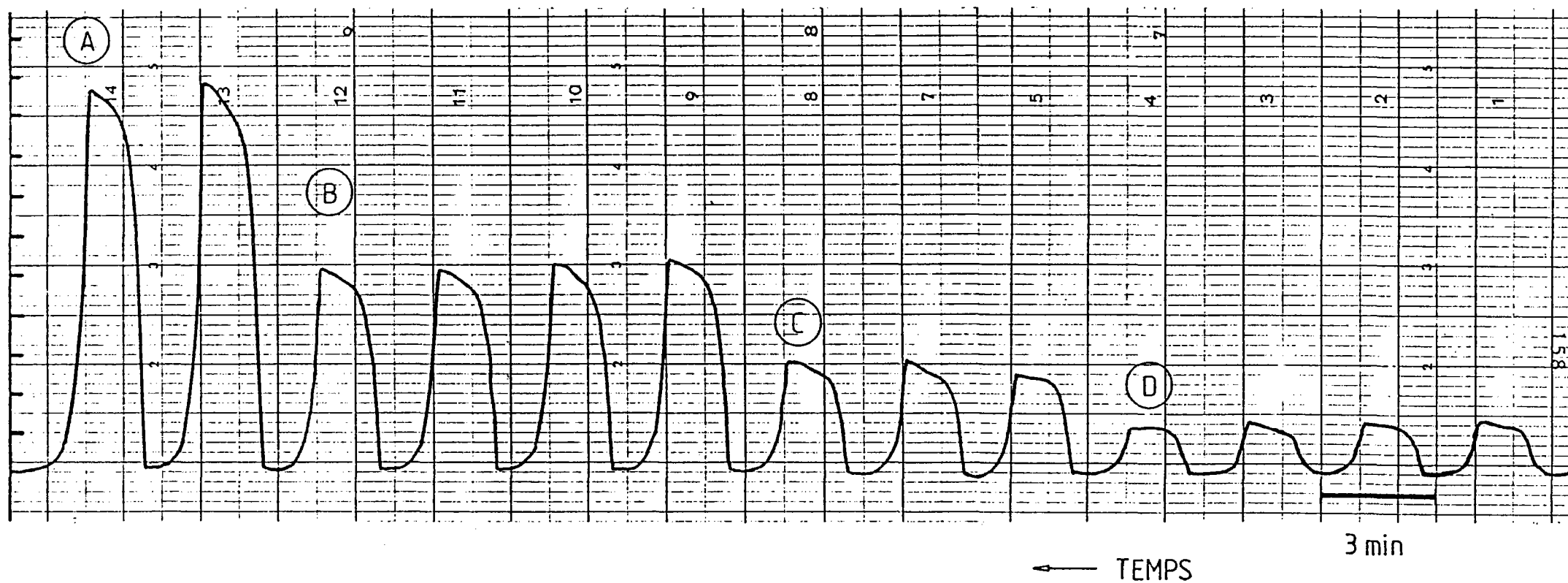


FIGURE V.22 : Reproductibilité des signaux d'absorption.

- A: (Mn) = 73 nmol/kg (4 ppb)
- B: (Mn) = 36 nmol/kg (2 ppb)
- C: (Mn) = 18 nmol/kg (1 ppb)
- D: (Mn) = 9 nmol/kg (0,5 ppb)

conditions physiques

Pour ce qui est des conditions physiques, les deux problèmes rencontrés ont été les températures excessives et les trépidations.

Sur le N/O Marion Dufresne, lorsque le navire fait route à 12 - 15 noeuds, des trépidations, sensibles dans la partie arrière du navire, perturbent l'hydraulique du circuit et interdisent toute mesure. Le débullage avant la cuve du colorimètre n'est pas efficace et des bulles traversent le faisceau optique, rendant impossible toute mesure. Le fait n'est pas spécifique à notre montage et a été rencontré par d'autres analystes, sur ce même navire (Tréguer, 1983, comm. pers.). L'avant du Marion Dufresne est réputé moins sujet aux trépidations, qui ne sont pas perceptibles, même à l'arrière, lorsque le navire fait route à vitesse réduite, comme c'est le cas pendant un dragage. Aucune perturbation de ce type n'a été observée sur le N/O Nadir.

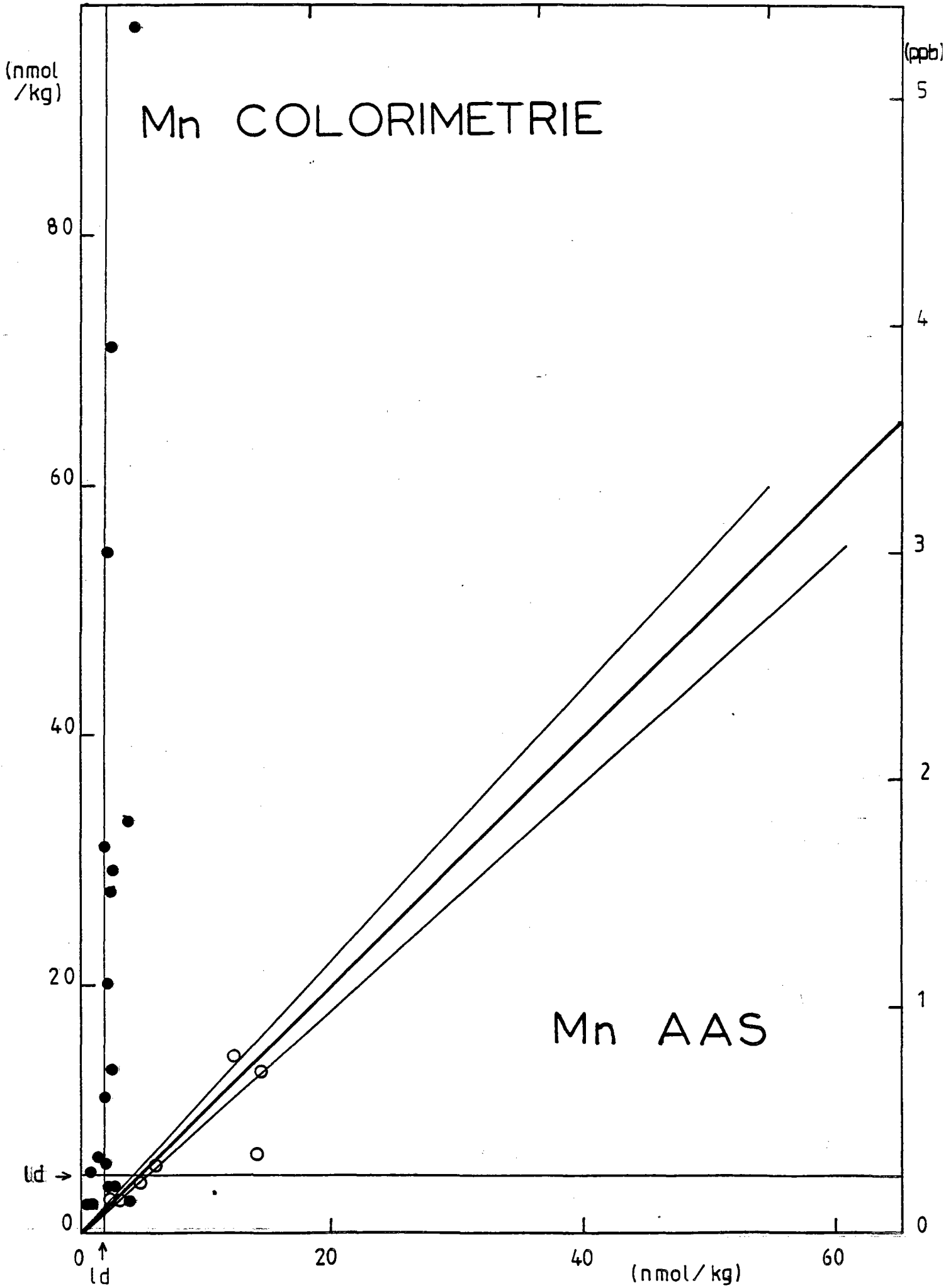
La température du local de travail, souvent bien supérieure à 20°C, a causé une dégradation de la limite de détection de la méthode. Nous ne disposons pas alors d'une régulation de température indépendante avec source de froid, et étions tributaire de la climatisation du navire (MD 37), ou de celle du conteneur labo (Nadir). Pour les missions à venir, l'emploi d'une régulation de température avec source de froid, spécifique à la manipulation est indispensable.

conditions chimiques

Dans un cas, la climatisation du navire s'est avérée une source de contaminations. La dispersion de fines particules de rouille par les bouches de climatisation du navire a perturbé la mesure du manganèse pendant la mission MD 37 (le fer interfère dans la mesure du manganèse). Dans le cas du conteneur labo, la fixation préventive, sur les bouches de ventilation, de filtres (du type filtre primaire des hottes à flux laminaire) a suffi à empêcher cette contamination éolienne.

Nous avons observé, dans les premières phases de mise au point, que la sensibilité de la réaction variait entre un travail à terre et un travail embarqué. Le travail sur une eau qui a été décongelée plus de 48 heures auparavant, donnera, pour une même quantité de manganèse, une coloration plus importante que sur une eau de fond venant d'être prélevée. Ce point, important, est traité en détail dans la section suivante, consacrée aux interférences.

1. bulles



V - 6 . 22 Interférences

V - 6 . 22-1 non - spécificité de la réaction

La réaction d'oxydation du leuco vert malachite en vert malachite, en milieu oxydant, n'est pas spécifique du manganèse. Slaunwhite et al. (1979) l'ont aussi utilisée pour le dosage de l'hémoglobine libre, dans le sérum. En outre des brevets ont déposés, dans la fin des années 1970, par des firmes industrielles japonaises, qui mettent à profit la conversion LVM ---> VM sous l'influence de photons, pour réaliser des dispositifs de photocopie couleur, en l'absence de manganèse.

On voit donc que la réaction n'est pas libre d'interférences. Les premiers auteurs utilisant le LVM les ont étudiées. Le travail de Yuen (1958) est le plus complet et rapporte l'effet de 26 ions sur l'analyse de traces de manganèse. En eau de mer, la quasi totalité des ions présents interfèrent, à des degrés variables (Strickland et al. observent que le développement de coloration y est plus lent qu'en eau douce), mais la stabilité de composition d'une eau de fond rend cette interférence supportable, car constante.

Pour Strickland et al., le fer est l'interfèrent majeur et son effet est environ le centième de celui causé par une même quantité de manganèse. Les teneurs océaniques en fer sont faibles, mais mal connues car de sévères problèmes de contamination se posent pour cet élément. Pour cette raison, nous n'avons pas envisagé de contrôler les prélèvements en dosant le fer. Notre approche a été de développer, parallèlement à la méthode colorimétrique de dosage du manganèse, une seconde méthode : l'AA four, qui n'est pas sensible à la présence du fer et permet donc un contrôle des résultats. Ce contrôle est effectué à terre, a posteriori.

← FIGURE V.25 : Comparaison des résultats en manganèse obtenus par méthode colorimétrique automatisée et par absorption atomique four. L'ensemble des prélèvements d'eau de fond de la mission Géocyarise figurent sur le diagramme, y compris les prélèvements aberrants. On remarque que ceux ci se groupent le long de l'axe des ordonnées. Les prélèvements corrects de teneur supérieure à la limite de détection des deux méthodes montrent le bon accord entre celles-ci, malgré le faible nombre d'échantillons. On remarquera qu'un prélèvement correct montre une teneur en manganèse plus élevée par absorption atomique que par colorimétrie, une fraction du manganèse pouvait se trouver sous forme particulière. La limite de détection ou de fiabilité des méthodes est indiquée par "ld".

- prélèvement aberrant
- prélèvement correct

V - 6 . 22-2 résultats expérimentaux

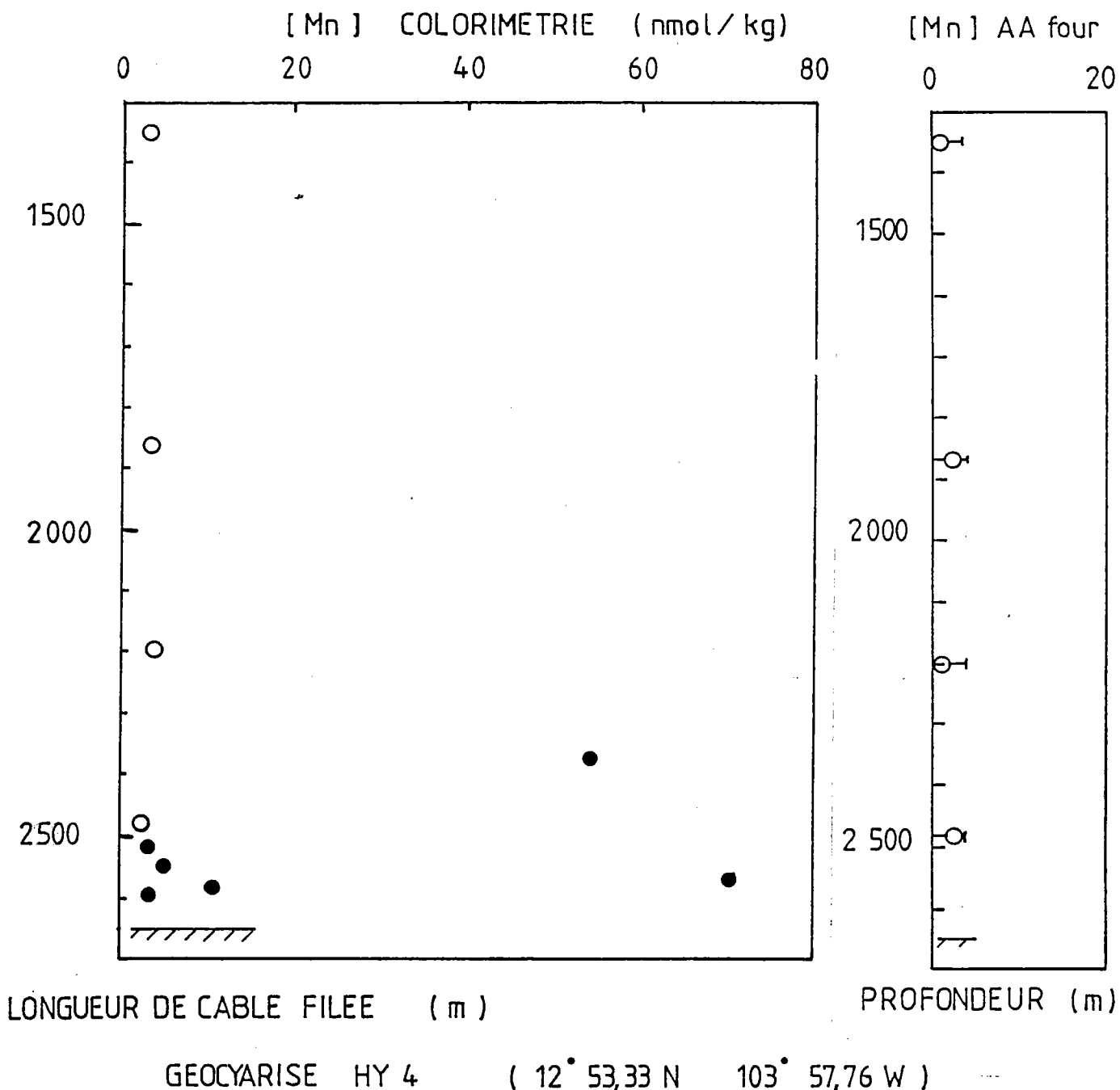
La figure V.23 représente le "profil" obtenu par colorimétrie automatisée, en zone hydrothermale, et le "profil" obtenu par AA four, pour les mêmes échantillons, à une station hydrologique de la mission Géocyarise. La comparaison appelle une remarque : certains prélèvements sont aberrants et comprennent soit un mélange entre de l'eau profonde et de l'eau prélevée plus en surface, soit exclusivement cette dernière. Le fait est mis en évidence par la mesure des silicates (teneurs inférieures au 150 - 180 $\mu\text{mol/kg}$ d'une eau de fond dans le Pacifique pour les prélèvements aberrants). Sur toutes nos figures, les prélèvements défectueux sont représentés par un cercle plein. On notera que les diagrammes comportant de tels prélèvements présentent comme ordonnée la longueur de câble filée, et non la profondeur. Ces deux paramètres sont équivalents pour les échantillons correctement prélevés, mais non pour les prélèvements défectueux. Pour ces derniers, la profondeur réelle de prélèvement est inconnue.

Pour bon nombre de prélèvements défectueux, la méthode colorimétrique donne un "faux positif" : il y a développement d'une coloration équivalente à une teneur en manganèse de plusieurs dizaines de nmol/kg , ordre de grandeur d'une anomalie hydrothermale, alors que la teneur effective ne dépasse pas quelques nmol/kg . Un tel comportement pourrait condamner l'utilisation de la méthode colorimétrique automatisée. Toutefois, une étude détaillée a montré que les "faux positifs" s'observent sur les seuls prélèvements défectueux. La figure V.24, sur laquelle sont portés les seuls prélèvements corrects montre le bon accord entre les résultats obtenus par colorimétrie automatisée et ceux obtenus par absorption atomique.

La figure V.25 permet de comparer, pour les prélèvements d'eau de fond de la mission Géocyarise, les valeurs obtenues :

- i) à bord par colorimétrie automatisée, durant la mission,
- ii) à terre, par AA four, après la mission.

Les prélèvements dont la teneur est inférieure à la limite de détection de la méthode colorimétrique, dans les conditions effectives d'emploi, ne sont pas représentés. Cette limite de détection varie de 2 à 7 nmol/kg selon la palanquée. La limite de fiabilité des mesures par AA four a été évaluée, dans le cas présent, à 2 nmol/kg .



↑
FIGURE V.23 : Relation entre longueur de câble filée et concentration en "manganèse", sur une palanquée comportant des prélèvements aberrants (mission Géocyarise, Février 1984, station HY 4, zone 13°N). Il y a "faux positif" : des eaux mal prélevées sont interprétées par la méthode comme ayant une teneur en manganèse comparable à celle pouvant être trouvée dans le panache.

- prélèvement aberrant
- prélèvement correct

↑
FIGURE V.24 : Relation entre profondeur et concentration en manganèse, sur la même palanquée que la figure précédente. Seuls figurent les prélèvements corrects.

On remarque que :

- 1) les points étalés le long de l'axe des ordonnées proviennent, tous, de prélèvements défectueux (fait établi par les mesures de silicates et d'hélium).
- 2) les quelques prélèvements corrects dépassant la limite de détection des deux méthodes (sept) sont disposés à 10 % près le long de la droite de pente 1. Un point fait exception, il peut s'agir d'un échantillon contenant une proportion élevée de manganèse sous forme particulière, manganèse non détecté à pH 4,10, mais détecté par AA, puisque les échantillons sont conservés à pH faible (<1,5), dissolvant les colloïdes (Benes et Majer, 1980).

Le point important est que, sur des échantillons correctement prélevés, la méthode colorimétrique automatisée fournit des résultats comparables aux résultats obtenus à terre par une méthode confirmée.

En conséquence, nous considérons la méthode que nous avons mise au point comme un procédé fiable d'analyse rapide du manganèse océanique, dans les eaux de fond, à condition que la qualité du prélèvement soit établie.

Nous détaillons la qualification des échantillons dans la section V-6.24, mais souhaitons pour l'instant étudier les causes possibles des interférences observées.

V - 6 . 23 Hypothèses sur les Causes des Interférences

La méthode automatisée travaille à coloration partiellement développée. Elle est donc tributaire de la cinétique de développement de la coloration et sensible, de ce fait, à toute espèce susceptible de modifier cette cinétique. Ainsi, en eau de mer, le développement de la coloration est plus lent qu'en eau douce, fait expérimental connu.

V - 6 . 23-1 travail sur eau de mer éventée

Nous avons réalisé une gamme d'étalonnage par ajouts dosés dans une eau de mer "éventée", c'est à dire décongelée plusieurs semaines auparavant et abandonnée en flacon polyéthylène bouché, sur la pailleasse, sans précautions particulières. La coloration développée par les échantillons de cette gamme d'étalonnage est nettement plus importante que celle développée par des

HAUTEUR DE PIC (cm)

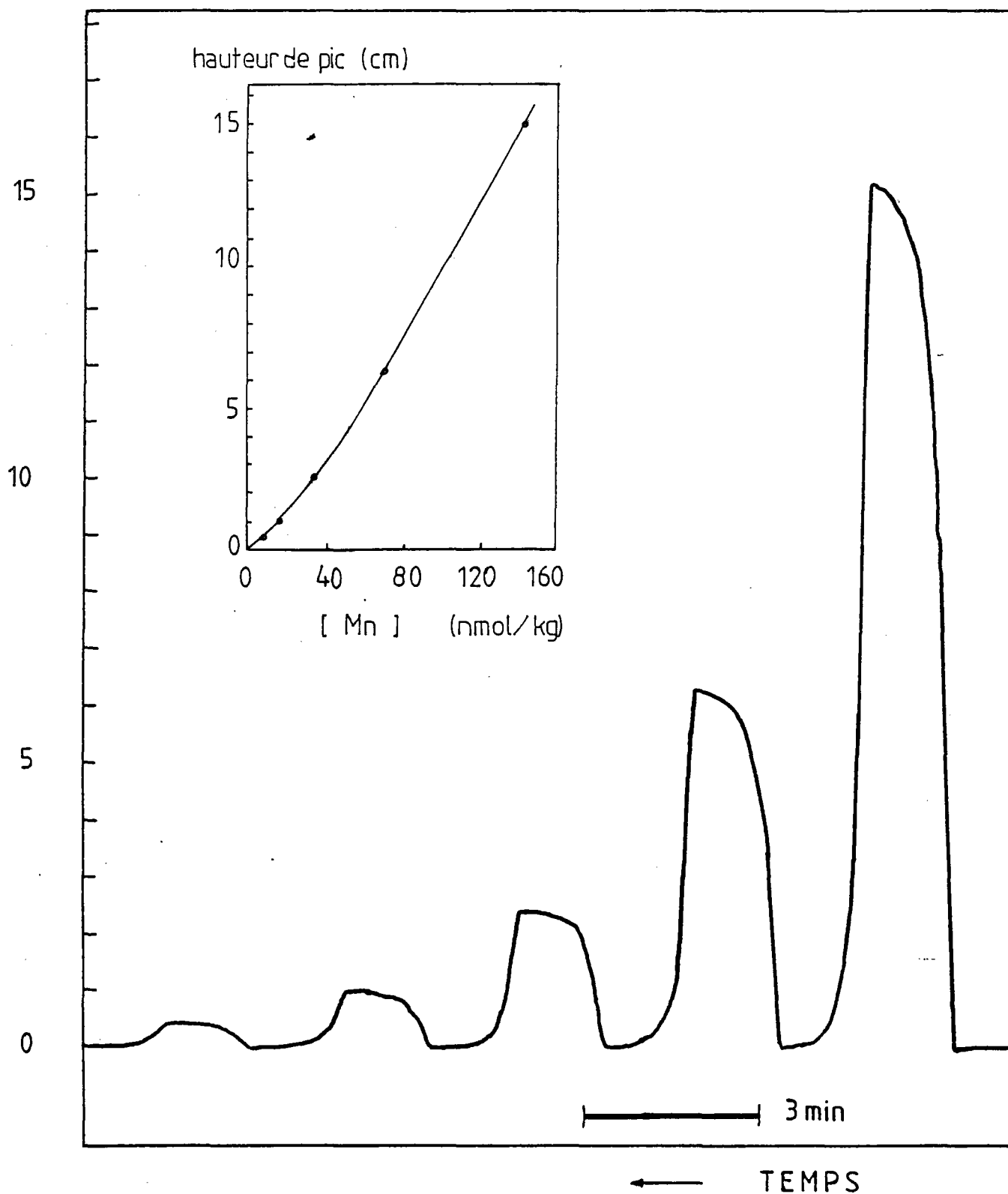


FIGURE V.26 : Courbe d'étalonnage, établie en eau de mer ayant été décongelée plusieurs jours avant emploi. Le calibre de sortie du colorimètre est 2,0 (et non la valeur habituelle de 8,0). On notera la concavité de la courbe d'étalonnage.

échantillons provenant d'une eau fraîchement décongelée et subissant des ajouts dosés identiques (figure V.26). La coloration verte développée par les échantillons est clairement visible dans les spires d'action du LVM, ce qui n'est pas le cas sur une eau de mer "fraîche". Le calibre de sortie du colorimètre doit être atténué de 8.0, sensibilité requise pour une eau de mer fraîche, à 2.0, sensibilité bien inférieure, comparable à celle d'un travail en eau déionisée.

V - 6 . 23-2 hypothèse de travail

Nous formulons l'hypothèse suivante : Il existe dans l'eau de mer "fraîche" des substances qui freinent la cinétique de formation du colorant vert malachite, catalysée par le manganèse. Ces substances sont absentes, ou présentes à des teneurs inférieures, en eau de mer "éventée".

Il nous semble raisonnable d'attribuer cette variation de cinétique à l'eau de mer, car tous les autres paramètres (réactifs, ajouts dosés de manganèse, circuit, débits) sont restés inchangés.

L'eau de mer "éventée" n'avait pas subi d'évaporation, de dilution, et avait été conservée dans le même flacon polyéthylène depuis son prélèvement. Sa teneur en manganèse, déterminée par absorption atomique après sa décongélation était inférieure à 2nmol/kg (limite de détection de la méthode colorimétrique).

On sait que les nutriments sont des paramètres labiles en eau de mer, et que les échantillons destinés à l'analyse différée des nutriments doivent être rapidement congelés. Nous considérons comme une possibilité que l'abandon, durant quelques semaines, de l'eau de mer sur la paillasse ait permis une baisse de teneur de certains nutriments. Cette baisse de teneur en nutriments pourrait, en accord avec notre hypothèse, être une cause de la cinétique nettement accélérée observée avec l'eau de mer éventée.

V - 6 . 23-3 cas des échantillons de la mission Géocyarise

Dans le cas des échantillons prélevés durant la mission Géocyarise, nous avons recherché une corrélation entre le degré d'aberration dans la mesure colorimétrique du manganèse, et le degré d'aberration du prélèvement. Le degré d'aberration du prélèvement est déterminé par la mesure de paramètres non conservatifs, présentant une variation appropriée dans la gamme de profondeurs des prélèvements. Nous avons utilisé les silicates et l'oxygène dissous, tous deux déterminés à bord.

Le degré d'aberration de la détermination en manganèse est caractérisé par l'excès de manganèse, défini comme le rapport $[\text{Mn colorimétrie}] / [\text{Mn AA four}]$. $[\text{Mn AA four}]$ désigne la teneur en manganèse déterminée par absorption atomique four, valeur que nous jugeons raisonnablement fiable. $[\text{Mn colorimétrie}]$ représente la teneur en "manganèse", déterminée par colorimétrie, valeur excessive par suite d'interférences.

L'excès de manganèse est porté en fonction de la teneur en silicates sur la figure V.27, et en fonction de la teneur en oxygène dissous sur la figure V.28. Seuls sont représentés, bien sûr, les prélèvements aberrants. Sur ces deux figures, on observe une corrélation entre l'excès de manganèse et le paramètre non conservatif. La dispersion observée peut provenir des incertitudes sur le dosage du manganèse par absorption atomique, ou de la présence d'espèces interférentes n'ayant pas la même distribution spatiale que les silicates ou que l'oxygène. Les tendances observées sur les figures V.27 et V.28 sont compatibles avec notre hypothèse de travail, présentée plus haut. Elles n'impliquent pas que les silicates et l'oxygène dissous soit les espèces, ou des espèces, spécifiquement responsables des interférences observées.

Nous n'avons pas cherché à déterminer les espèces responsables, puisque les échantillons présentant pour nous un intérêt proviennent de profondeurs supérieures à 2000 mètres, et qu'aucune interférence n'a été observée sur les échantillons prélevés à ces profondeurs. Le problème, en mission de prospection, est de s'assurer que l'échantillon provient effectivement de profondeurs supérieures à 2000 mètres. Il est évoqué dans la section suivante.

V - 6 . 24 Qualification des Echantillons

La qualification des échantillons possède un objectif premier très finalisé : s'assurer que les échantillons ont été prélevés à la profondeur prévue, et non de manière aberrante, comme cela a été le cas pour certains échantillons lors de deux missions (MD 37, et Géocyarise). Le mauvais fonctionnement des bouteilles de prélèvement utilisées (modèle Go-Flo, de General Oceanics) est responsable de ces prélèvements erratiques. Ce mauvais fonctionnement a aussi été rapporté par des équipes américaines : Mottle, lors d'une plongée par submersible, a vu, depuis l'Alvin, que le déclenchement d'une bouteille n'entraînait pas sa fermeture immédiate et totale, comme cela doit être le cas (comm. pers., 1984, rapportée par Bougault). La puissance insuffisante des sandows utilisés pour la fermeture semble à l'origine des difficultés de fonctionnement. Le constructeur affirme avoir remédié à ces défauts sur ses produits plus récents.

La qualification des échantillons est effectuée en mesurant des paramètres hydrologiques classiques, qui permettent de déterminer la masse d'eau dont

EXCES DE MANGANESE

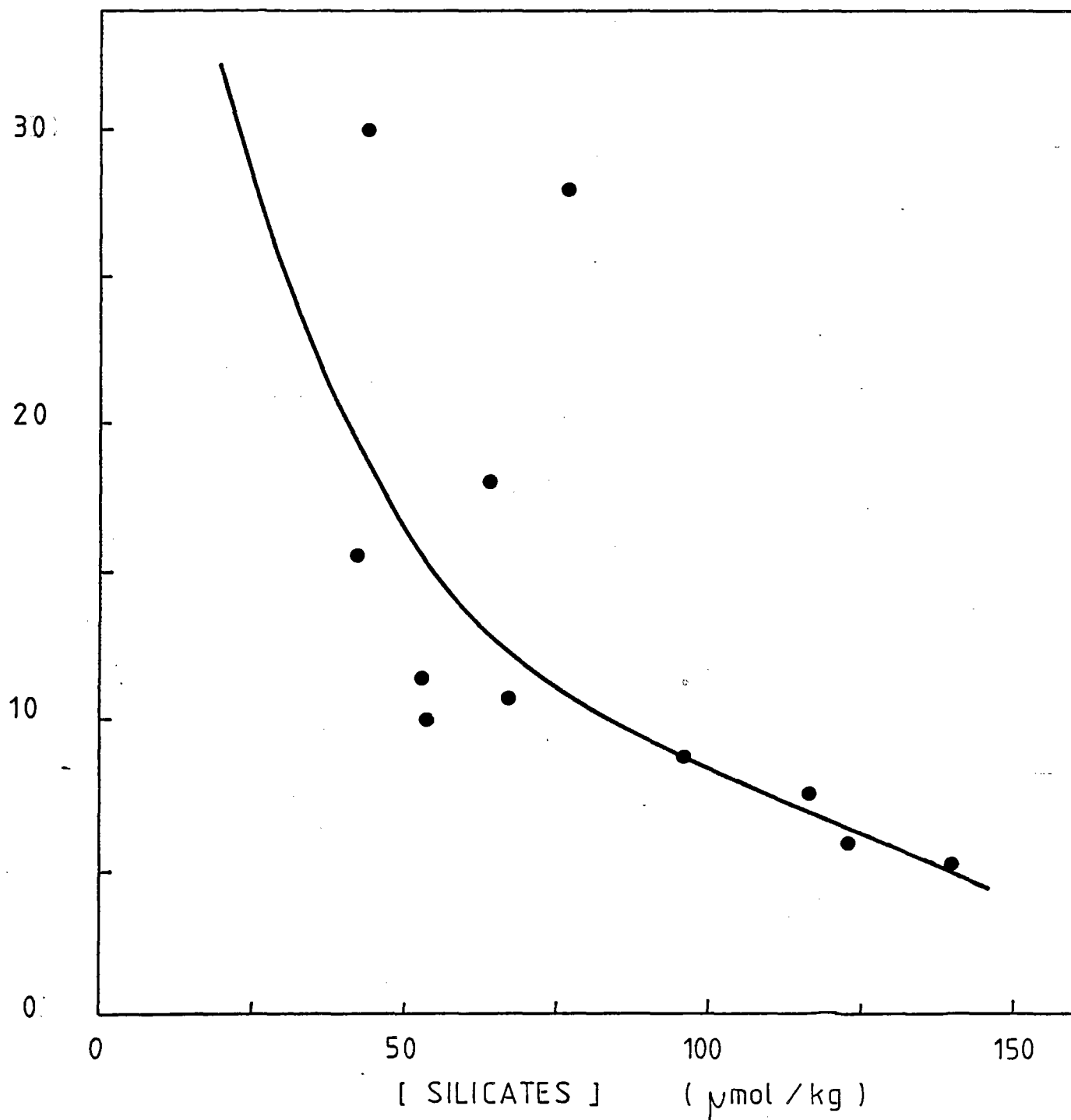


FIGURE V.27 : Excès de manganèse en fonction de la teneur en silicates, pour les prélèvements aberrants de la mission Géocyarise.

EXCES DE MANGANESE

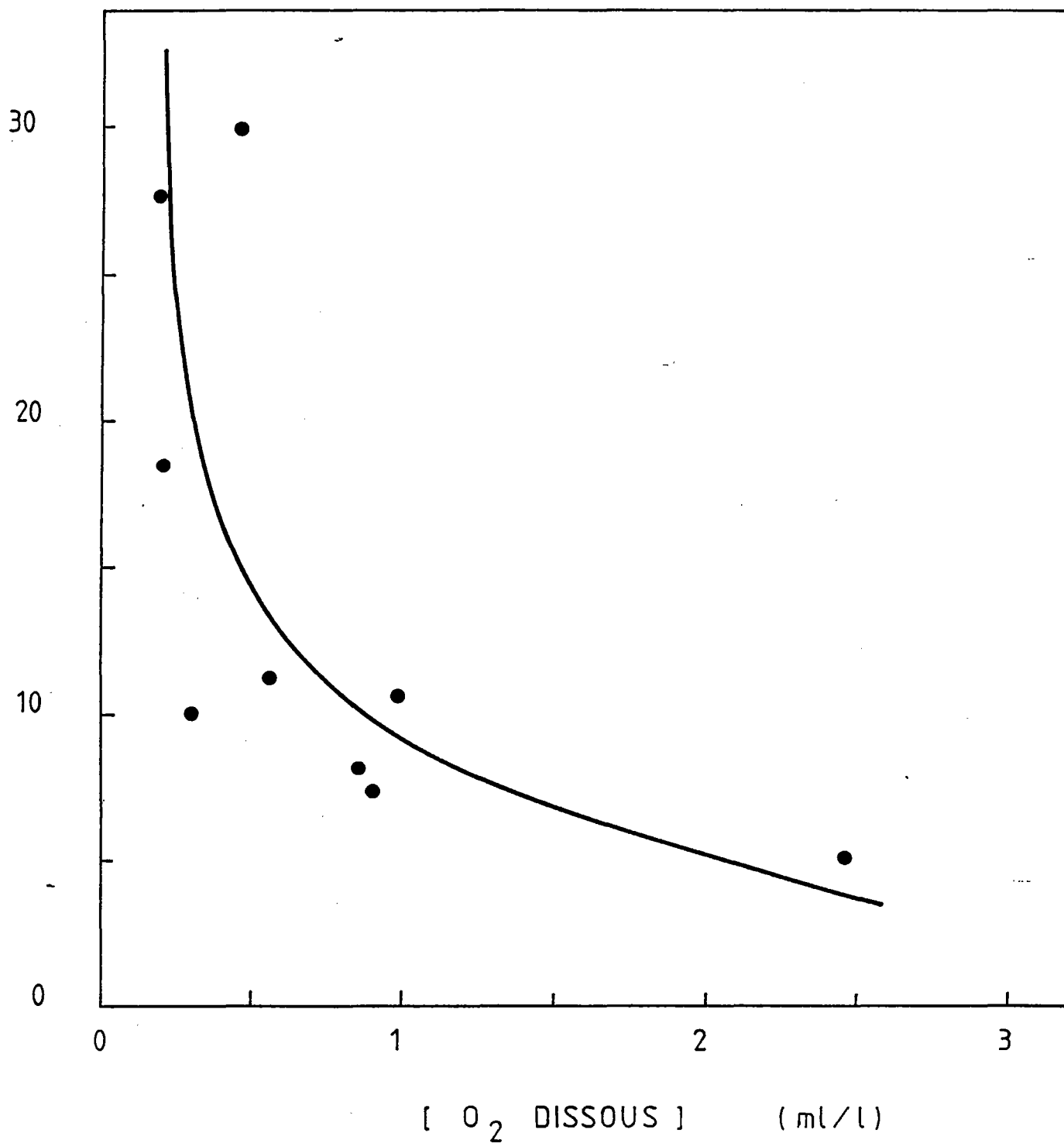


FIGURE V.28 : Excès de manganèse en fonction de la teneur en oxygène dissous, pour les prélèvements aberrants de la mission Géocyarise.

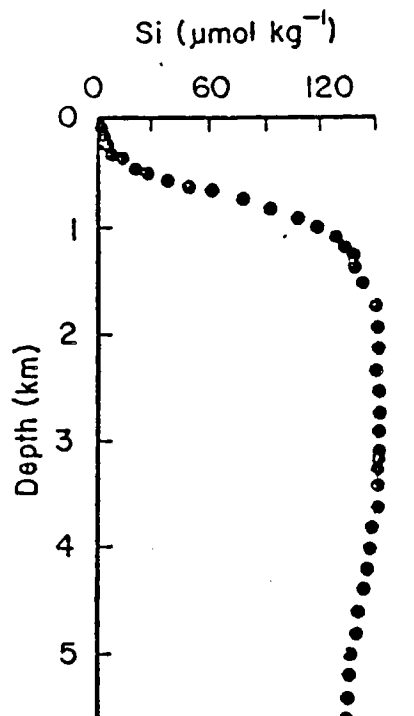


FIGURE V.30 : Profil de silicates dans l'océan Pacifique (d'après Bruland, 1983, p 181). La stabilité des teneurs dans la zone 2000-3000 mètres, où sont effectués les prélèvements, et la variation dans la zone 0-2000 mètres rendent le paramètre silicate pertinent, dans l'océan Pacifique, pour déterminer si un échantillon a été prélevé dans la zone 0-2000 mètres, suite au mauvais fonctionnement d'une bouteille de prélèvement.

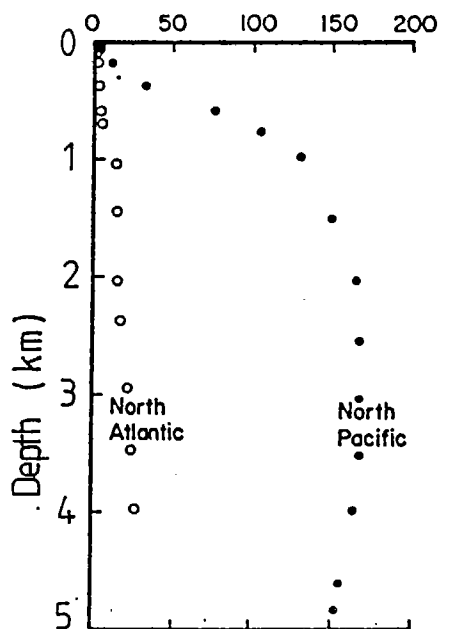


FIGURE V.31 : Comparaison des teneurs en silicates dans l'océan Pacifique et dans l'océan Atlantique (d'après Bruland, 1983, p 193).

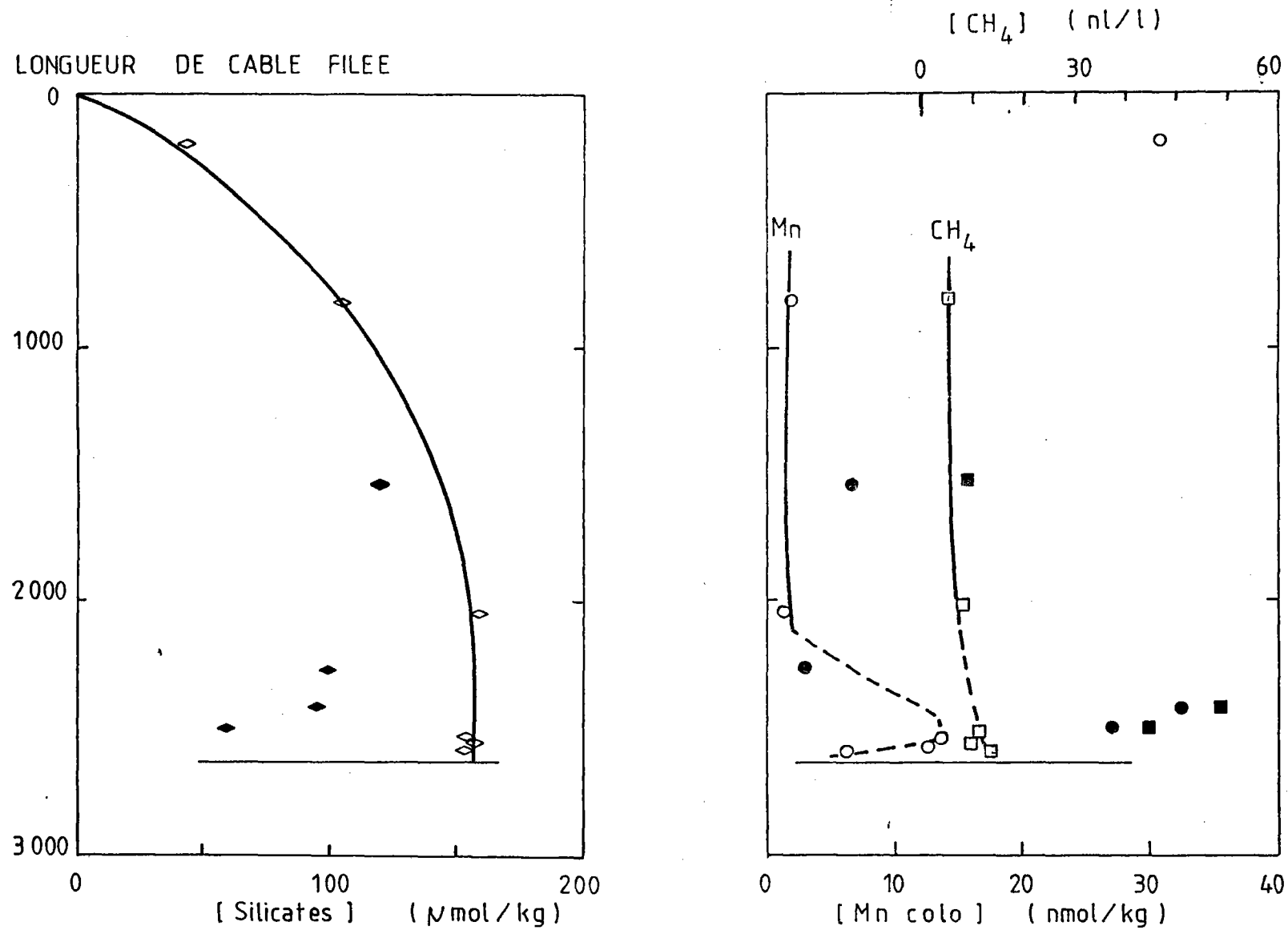


FIGURE V.29 : "Profils" de manganèse, méthane, et de silicates pour la station hydrologique 3 de la mission Géocyarise. Les symboles pleins représentent des prélèvements aberrants. On voit nettement sur le profil de silice, paramètre dont la variation en fonction de la profondeur est simple, que les prélèvements aberrants ont ramené de l'eau qui a été prélevée plus en surface que prévu. Les

provient l'échantillon. Nous avons utilisé la mesure des silicates, aisément réalisable en mer sur chaîne à flux continu, et qui s'est avérée en bon accord avec les mesures d'hélium. La figure V.29, sur laquelle sont portées les teneurs en manganèse, méthane, silicates et le rapport isotopique d'hélium montre nettement l'intérêt du paramètre silicates pour qualifier les prélèvements.

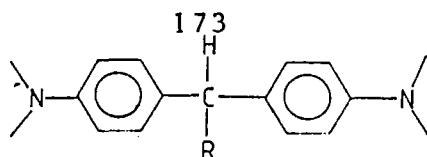
Mentionnons que l'utilisation des mesures de silicates pour valider les prélèvements hydrologiques n'est pas un fait répandu en océanographie, où le critère le plus souvent utilisé est le tracé de diagrammes T - S. Ces diagrammes, où figure la température potentielle en fonction de la salinité de l'échantillon présentent un intérêt sur l'ensemble de la colonne d'eau. Ils sont néanmoins plus difficiles à obtenir, puisqu'il est nécessaire de mesurer deux paramètres dont un in situ, la température.

Nous ne nous intéressons, quant à nous, qu'aux eaux profondes. La stabilité du paramètre silicate dans ces eaux, et sa décroissance à mesure que la profondeur diminue, pour atteindre une valeur nulle en surface (figure V.30) explique l'intérêt que nous lui portons. Les prélèvements défectueux que nous avons rencontrés viennent en effet de bouteilles qui se sont refermées à mi-profondeur, lors de la remontée, et non à la profondeur imposée, lors de l'envoi du message. En Atlantique, les teneurs en silicate sont inférieures (figure V.31), leur dosage peut, de ce fait, s'y avérer moins pertinent que dans le Pacifique. Il est aussi possible que l'interférence soit de plus faible intensité, puisque la teneur en silicates est plus faible.

V - 6 . 3 EVOLUTION DE LA METHODE, AMELIORATIONS EVENTUELLES

La méthode automatisée de dosage du manganèse, par colorimétrie du vert malachite, satisfait au cahier des charges que nous avons dressé dans la section III-4. Moins d'une heure suffit pour analyser une palanquée de 15 bouteilles. Le manganèse est ainsi le traceur chimique de l'hydrothermalisme dont la détermination embarquée, pour la recherche d'anomalies, est la plus rapide. Les 600 échantillons analysés à bord par absorption atomique durant la mission Hydrofast en 1986 (Appriou, communication personnelle) auraient requis 30 heures, seulement, par la méthode colorimétrique automatisée. Le volume d'échantillon requis est très faible, 3 cc peuvent suffire. Les difficultés, ayant trait à la température, qui ont été rencontrées en mer ont été résolues par une régulation de température avec source de froid.

Les améliorations pouvant être apportées à la méthode que nous avons développée ont trait principalement à la limite de détection, qui est actuellement de 2 nmol/kg. L'utilisation, récente, d'une méthode de plus faible



R	ε	R	ε
	157 000		< 10 000
	227 000		185 000
	183 000		61 000
	161 000		

TABLEAU V.1 : Structure et Coefficient d'absorption molaire de dérivés du leuco vert malachite (d'après Perscheid et al., 1972). La formule est celle du composé leuco, le ϵ celui de la forme oxydée. Les variations de ϵ en fonction des substitutions du radical phényle nous semblent plus dignes d'intérêt que les valeurs effectives de ce coefficient. Le coefficient d'absorption molaire du vert malachite rapporté par Perscheid (157 000) est en effet supérieur, d'un facteur 2 à 4 aux valeurs rapportées par Kalinowski et al., en 1980, pour divers solvants aprotiques.

	k^* (min^{-1})
Blank	0.24
Neocuproine	0.24
Bathocuproinedisulfonic acid	0.24
4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline	0.44
1,10-Phenanthroline	0.74

TABLEAU V.2 : Variation de la constante cinétique de la réaction de destruction du colorant vert malachite pour divers analogues de la 1,10 phénanthroline, présents à une teneur de 10^{-5} M (d'après Chlapowski et Mottola, 1975).

limite de détection en prospection embarquée, (Klinkhammer, Rona et al. 1985; Appriou, comm. pers., 1986) a montré l'intérêt de pouvoir détecter les moindres écarts à la teneur de fond qui est, rappelons le, de 0,2 nmol/kg.

Voyons quels peuvent être les moyens d'abaisser d'un ordre de grandeur la limite de détection, en gardant les points très favorables que sont la rapidité d'analyse et la quantité minimale d'échantillon consommé.

Perscheid et al. (1972) ont étudié les coefficients d'extinction molaires de dérivés substitués du vert malachite. Le dérivé *o,p* dichloré présente un ϵ de 50 % supérieur à celui du LVM (tableau V.1). Les valeurs restent donc du même ordre de grandeur. En outre, rien n'indique que la cinétique de formation de ce composé soit, elle aussi, augmentée dans les mêmes proportions.

L'approche consistant à modifier la cinétique de la réaction par l'addition d'agents exaltant l'activité catalytique du manganèse, a été étudiée par certains auteurs, sur la réaction de destruction du colorant vert malachite. Mottola et al. (1971) ont étudié l'effet cinétique de l'addition d'acide nitrilotriacétique, Chlapowski et al. (1975) celui d'un ajout de 1,10 phénanthroline, et de composés analogues. La sensibilité est nettement accrue, par suite de l'augmentation de la vitesse réactionnelle. Le tableau V.2 présente les constantes cinétiques. La limite de détection, par contre, n'est pas sensiblement modifiée (Mottola et al., 1971). Cet effet est similaire à celui que nous avons observé en travaillant sur une eau de mer éventée. En travaillant avec la même durée de réaction, la coloration développée est plus intense, mais la limite de détection reste quasi inchangée.

Il nous semble que l'amélioration de la limite de détection de la méthode colorimétrique impliquerait une préconcentration du manganèse, avant réaction. La réalisation automatisée d'une telle opération, évoquée plus haut, sections IV-2.32-1 et IV-7.23, pourrait être envisagée, mais dépasse largement le cadre de notre étude. Nous avons mis au point une concentration non automatisée pour l'analyse par absorption atomique four. Elle est ici difficilement applicable du fait de la durée requise en mode manuel (une à deux heures) et de l'éluion par un acide fort concentré (acide nitrique 2,5 N), alors que la méthode au leuco vert malachite requiert un pH de 4,10. La sensibilité de la méthode colorimétrique au pH réactionnel ne nous permet pas d'envisager son couplage avec une phase de concentration donnant un éluat acide fort. L'emploi d'acide acétique pour réaliser l'éluion automatisée, avant action d'un tampon pour ramener le pH à la valeur de 4,10, peut être envisagé.

VI RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous présentons dans ce chapitre les résultats des mesures de manganèse que nous avons effectuées. La plus grande partie des analyses a été effectuée à terre, par absorption atomique (cette technique permet l'analyse différée des échantillons car elle n'est pas sensible à l'acidification que subissent les échantillons dans le but d'assurer la conservation des traces). Les échantillons prélevés durant la mission Géocyarise ont subi une double analyse, à bord par colorimétrie automatisée, et à terre par absorption atomique four. La comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes a été détaillée dans le précédent chapitre.

Figurent aussi des mesures de méthane, effectuées par J.-L. Charlou, de l'Ifremer, sur la quasi totalité des échantillons traités par AA four.

VI - 1 METHODE ANALYTIQUES

Le manganèse a été déterminé en mer par colorimétrie automatisée du leuco vert malachite. Le détail de la méthode est présenté au chapitre V.

L'analyse à terre du manganèse a été effectuée sur un spectrophotomètre d'absorption atomique à atomisation par four (Varian AA 275, four CRA 90, passeur d'échantillons ASD 23). Les échantillons ont subis une étape de séparation matricielle et de concentration des traces avant analyse.

Nous avons, en premier lieu, essayé de dupliquer le processus de concentration sur résine ionique Chelex 100, décrit par Kingston et al. (1978). Malgré la reproduction de tous les paramètres analytique, il ne nous a pas été possible d'obtenir les rendements quantitatifs de fixation des traces, dans les conditions de débit d'eau de mer annoncées par cette équipe. Nous avons dû utiliser un débit bien inférieur, qui rendait difficile d'effectuer dans la même journée l'étape de préconcentration et d'analyse proprement dite.

Nous avons utilisé la méthode récemment décrite par Sturgeon et al. (1981) qui met à profit un agent chélatant, l'hydroxy-8 quinoléine, fixé sur un support inerte, la silice. Les avantages de ce composé sur la Chelex 100 sont :

- 1) une bien meilleure spécificité vis à vis des éléments de transition (cela élimine la nécessité de lavages répétés à l'acétate d'ammonium pour éliminer les alcalins et alcalino-terreux).
- 2) une plus grande inertie aux acides concentrés utilisés dans le processus d'élution. (La Chelex est une résine organique dont le squelette peut subir une décomposition dans les conditions d'utilisation).

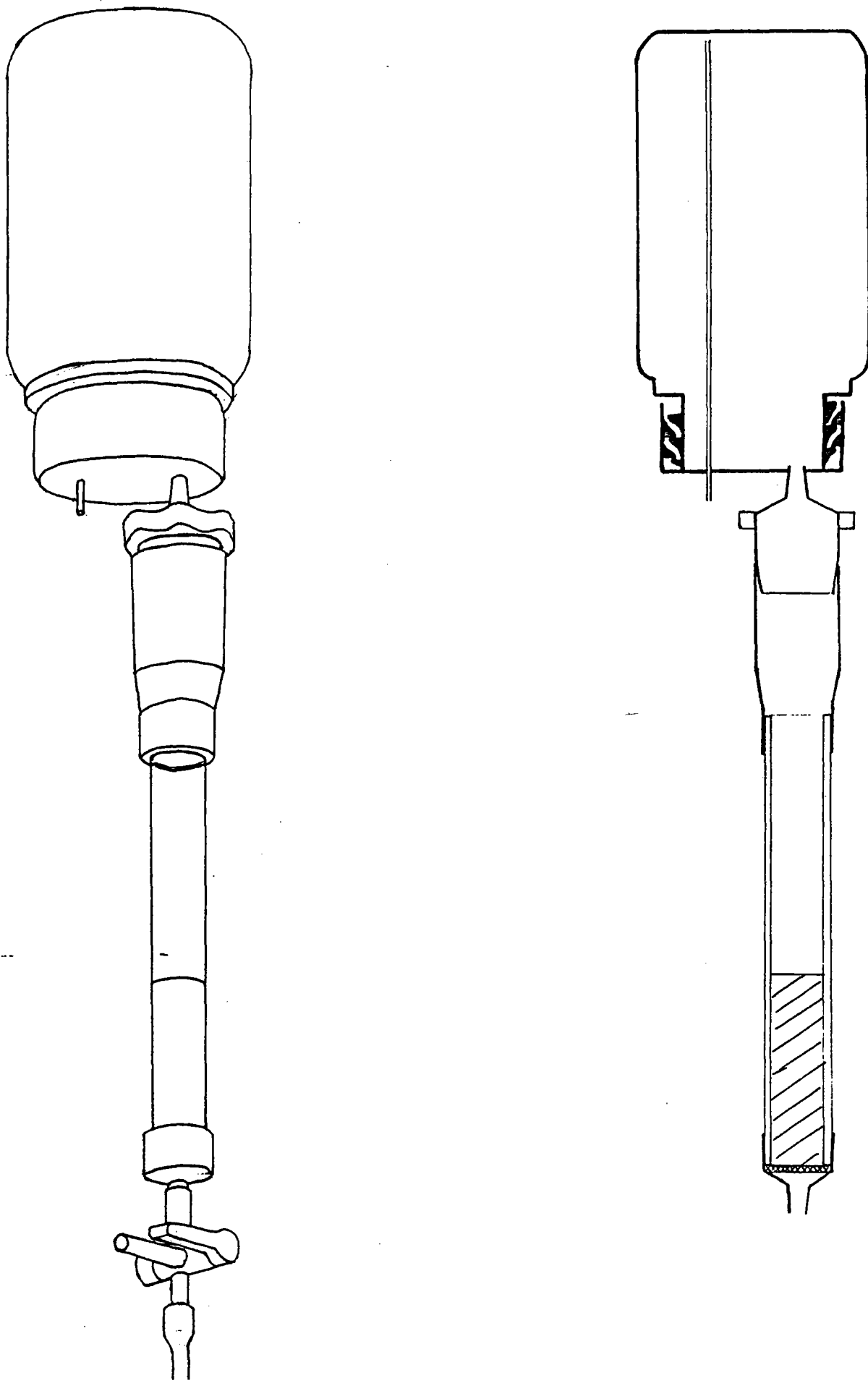


FIGURE VI.1 : Colonne utilisée pour la concentration des traces métalliques. La silice greffée hydroxy-8 quinoléine occupe la partie se présentée hachurée sur la vue en coupe.

- 3) la possibilité de travailler à des débits de percolation d'eau de mer bien supérieurs (couramment 10 ml/min).
- 4) une relativement bonne constance des propriétés de chélation durant la durée de vie des colonnes, qui atteint plusieurs dizaines d'échantillons.
- 5) une bonne tenue de colonne, qui permet notamment de tirer sous vide pour assécher (à l'aide d'une pompe péristaltique) sans risque de voir la colonne s'agglomérer.
- 6) un faible niveau de contamination, résultant en partie du nombre réduit d'opérations élémentaires nécessaires pour traiter un échantillon.

Nous avons utilisé la colonne représentée figure VI.1. Son avantage premier est de permettre l'analyse de l'échantillon dans le flacon ayant servi au stockage, limitant ainsi les transvasements, sources de possibles contaminations. La percolation de l'eau de mer a lieu par gravité, le débit étant fixé par une pompe péristaltique branchée en pied de colonne. Durant la phase d'élution des traces le tuyau de raccord de la pompe est débranché du bas de la colonne, le débit de l'élution n'est donc pas imposé par la pompe péristaltique.

La limite de détection de la méthode est de 0,2 nmol/kg, la limite de fiabilité, qui tient compte des aléas du prélèvement, et de la possibilité d'une contamination lors du stockage est évaluée à 1 nmol/kg.

Le méthane est dosé par chromatographie en phase gazeuse, après piégeage, et est détecté par ionisation de flamme, selon une méthode dérivée de celle de Swinnerton et al., (1967).

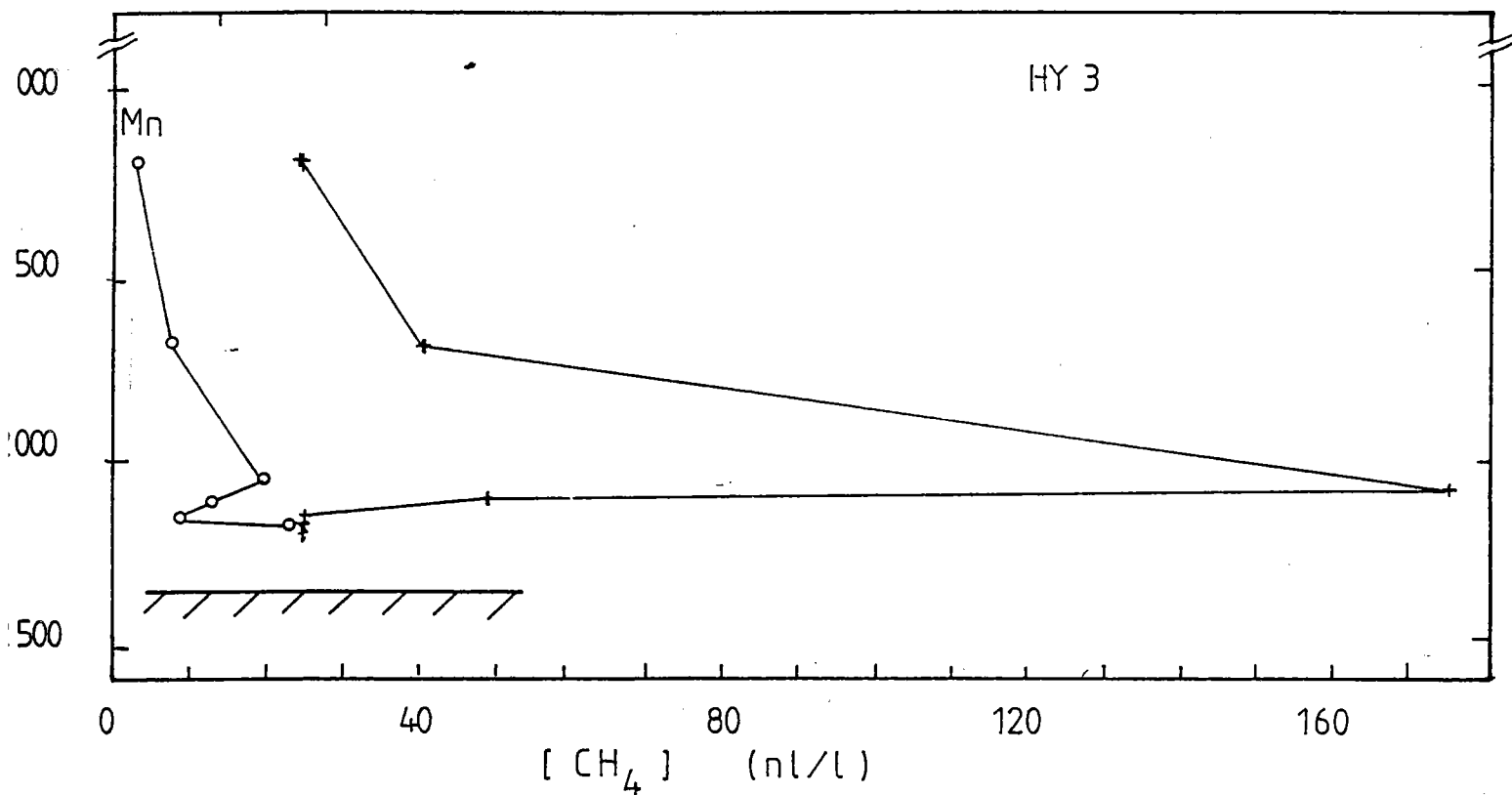
VI - 2 PROFILS DE MANGANESE ET DE METHANE

Nous avons représenté les profils les plus significatifs d'une présence hydrothermale.

Sur les six prélèvements réalisés en Mer Rouge, un seul (HY 6) ne peut être interprété comme provenant d'une émanation hydrothermale. Trois autres (HY 2, 1, et 4) présentent des variations faibles des paramètres méthane et manganèse, nous ne chercherons pas à les interpréter en termes de panache hydrothermal, puisque nous ne disposons pas des paramètres hydrologiques classiques. La palanquée 3 présente, à 500 mètres au dessus du fond, une valeur élevée en

[Mn] (nmol/kg)

0 5 10



[Mn] (nmol/kg)

0 10 20

30 40 50 60

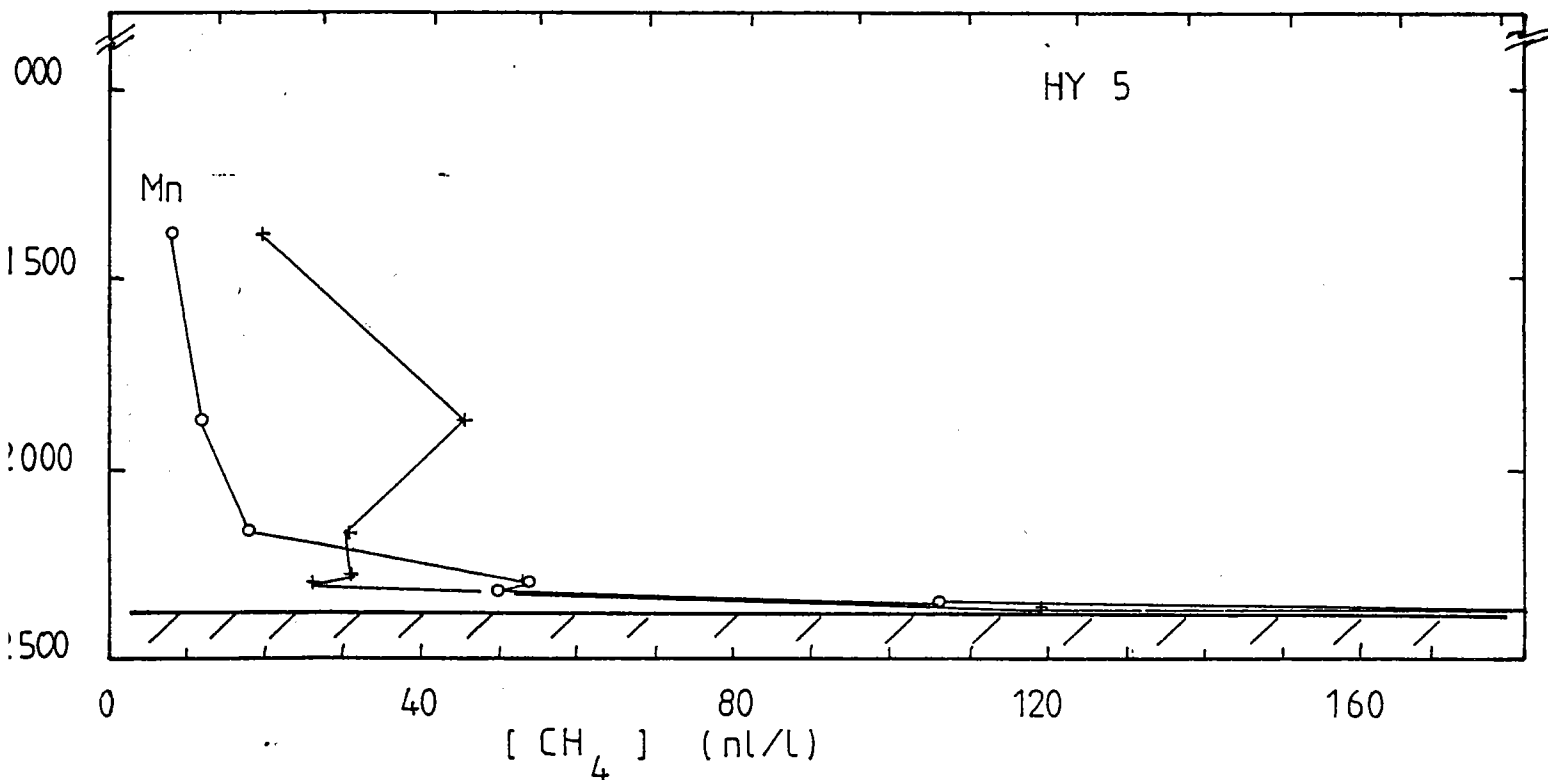
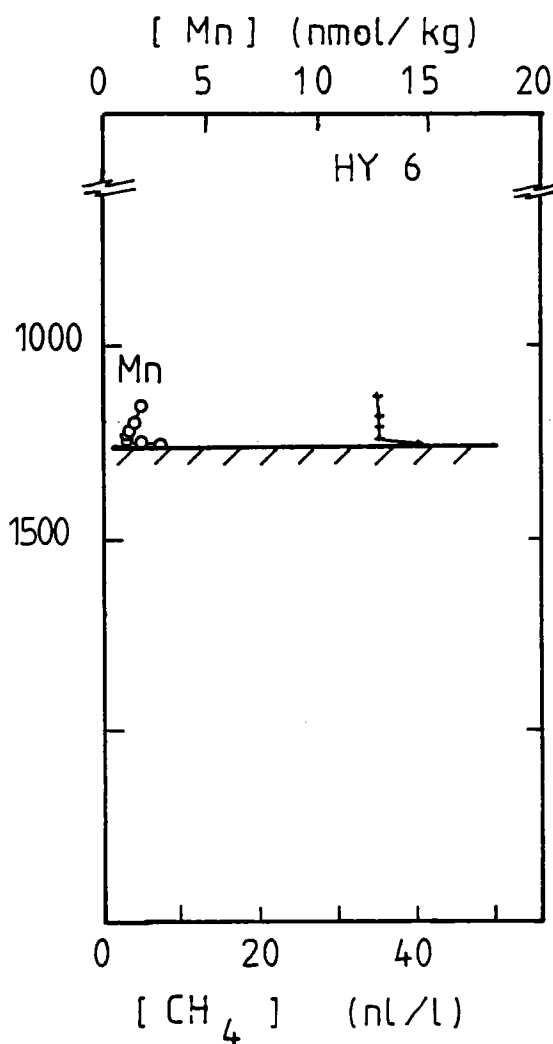
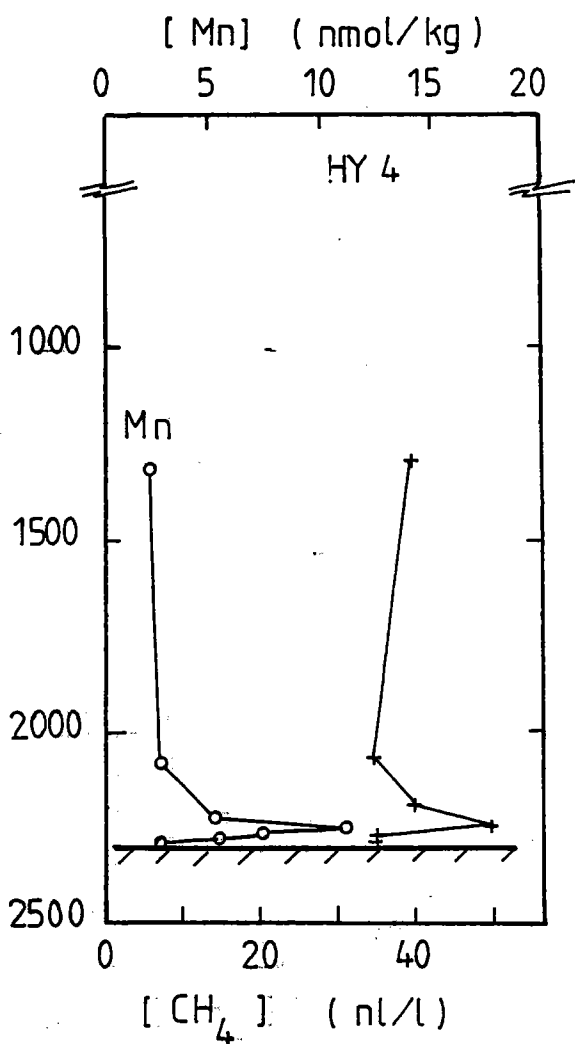
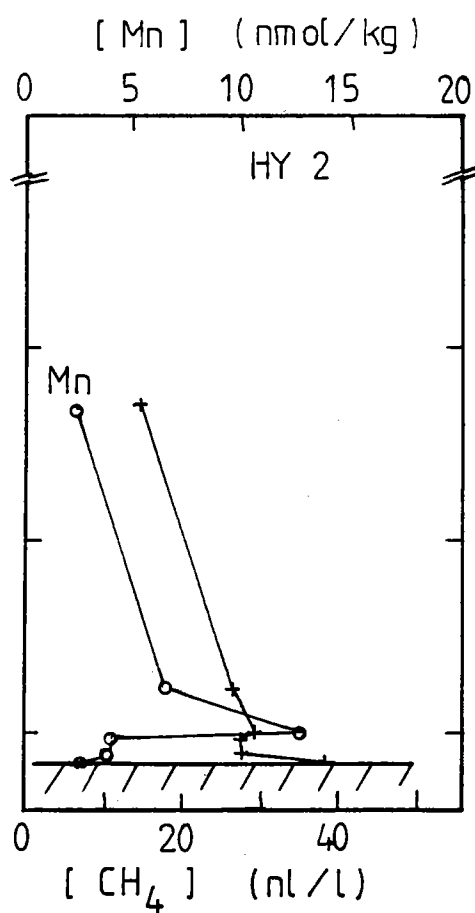
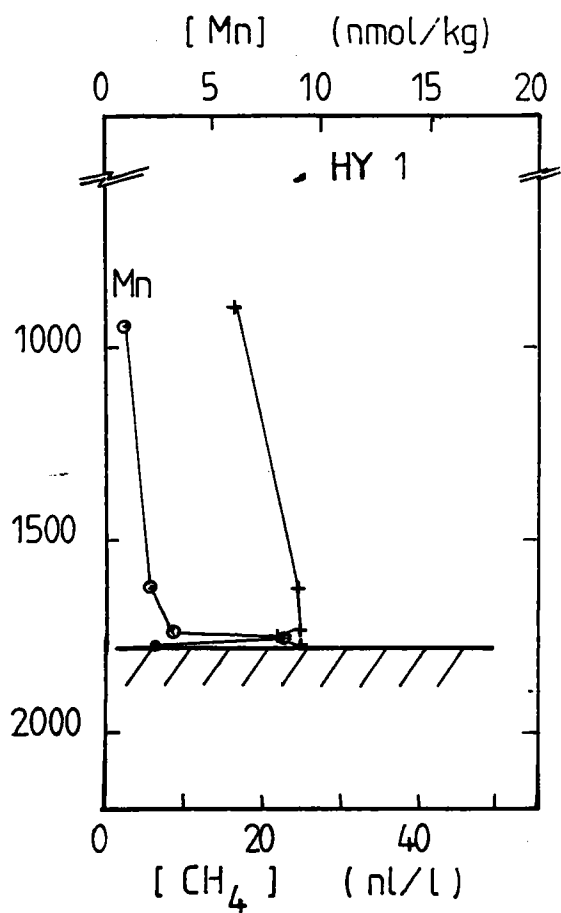


FIGURE VI.2 : Palanquées de fond réalisées en Mer Rouge, dans la fosse oceanographe (HY 6) et dans la fosse Nereus (HY 1 à HY 5). Les coordonnées géographiques de la palanquée figurent en annexe, dans les tableaux.



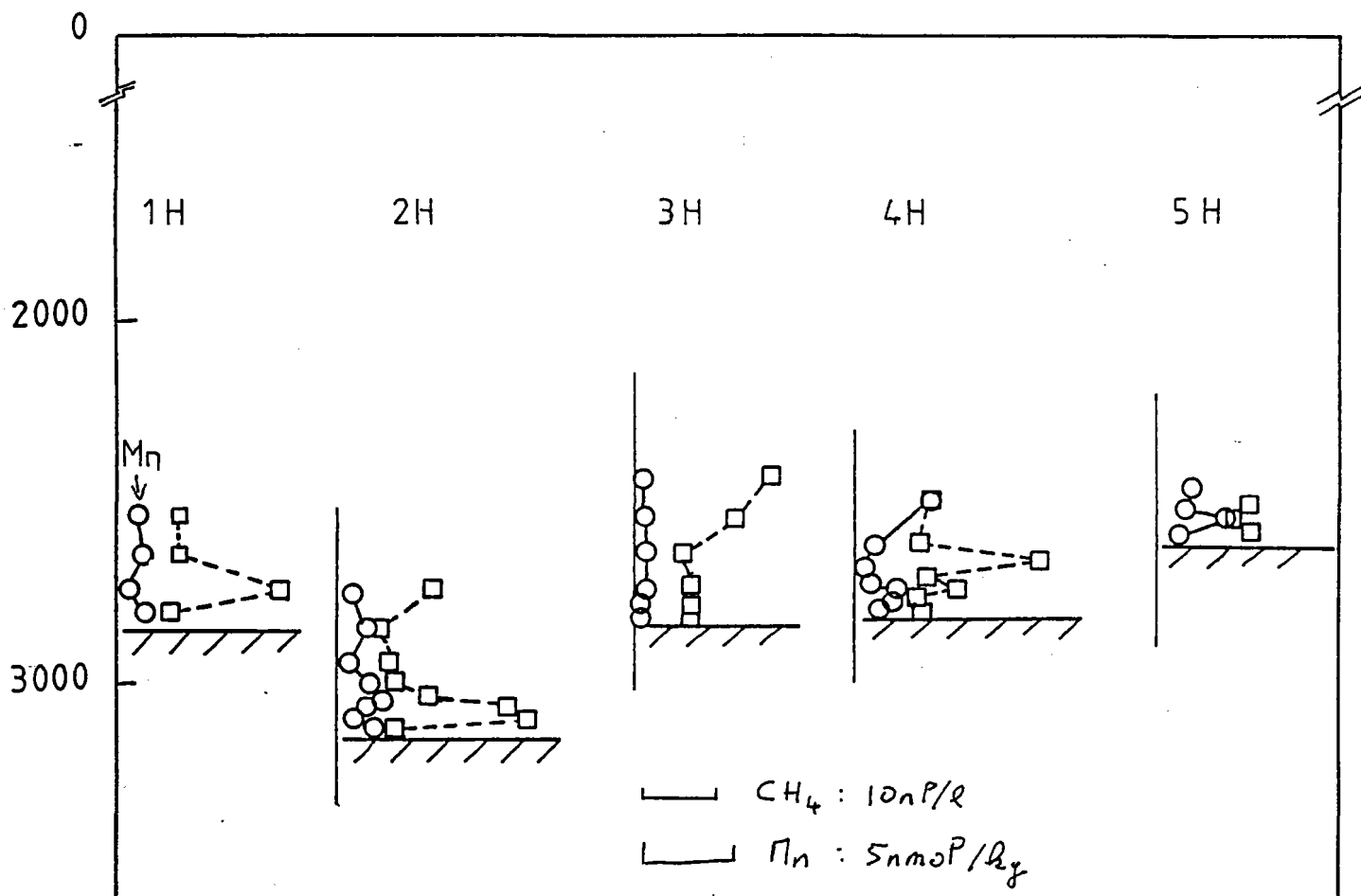


FIGURE VI.3 : Palanquées de fond réalisées dans la dépression de steiguer, et à l'axe du rift. Un cercle représente les teneurs en manganèse, un carré celles en méthane.

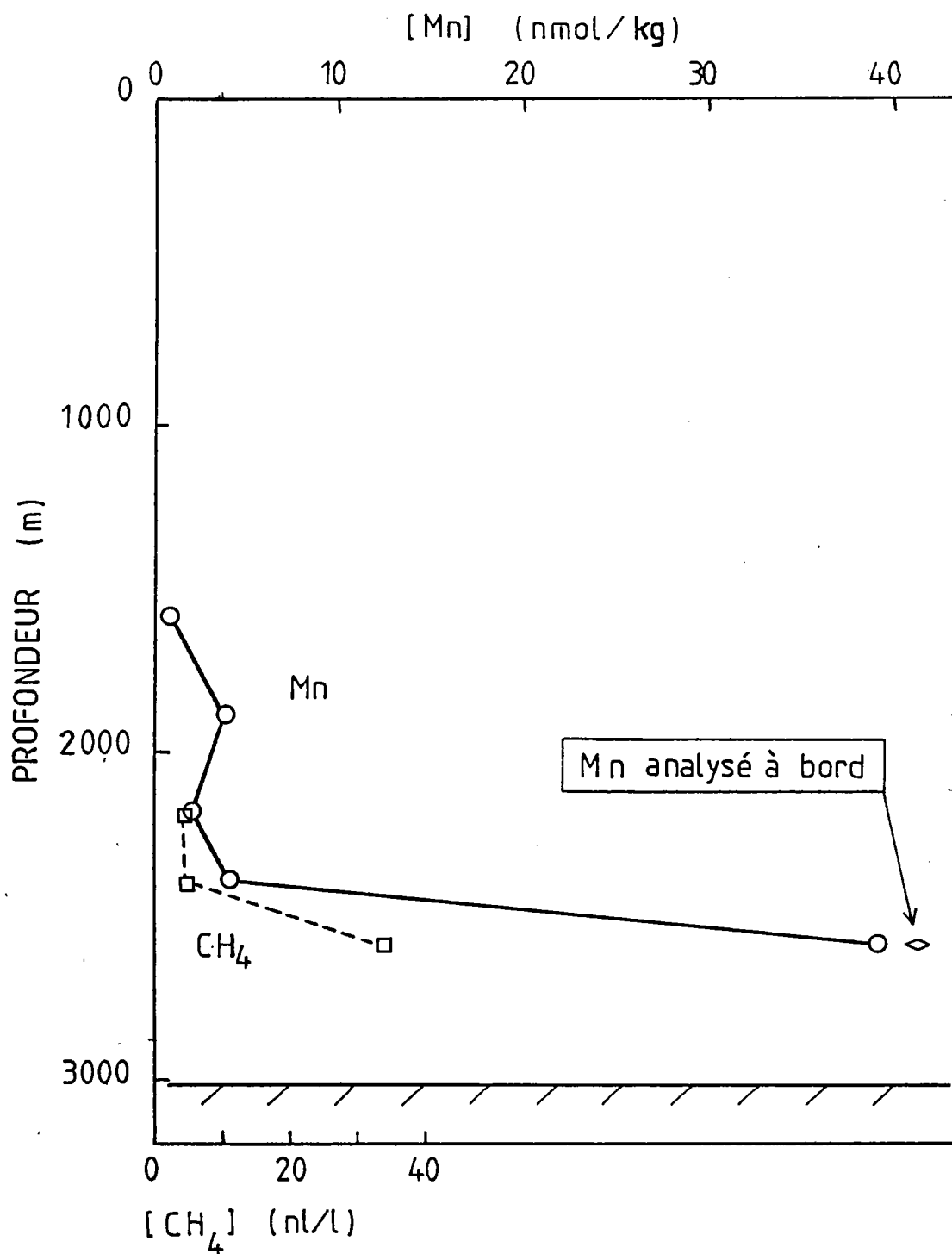


FIGURE VI.4 : Anomalies de méthane et de manganèse attribuées à une activité hydrothermale (EPR, 18°S). On notera le bon accord entre analyse par AA sans concentration, à bord, et AA après concentration, à terre.

méthane (175 nl/l) qui, visuellement est peu corrélée avec la valeur de manganèse à la même profondeur. La palanquée 5 a ramené, dans sa bouteille inférieure un liquide de type saumure. Ne disposant pas d'information sur la salinité ou la température du prélèvement, nous avons analysé cet échantillon selon le même protocole que les précédents : la teneur en manganèse, trop élevée, n'a pu être établie.

Pour ce qui est des échantillons prélevés durant les missions du N/O Sonne, ils ne peuvent, dans leur grande majorité être interprétés comme possédant une signature hydrothermale. La figure VI.3, où manganèse et méthane varient souvent en sens inverse (un maximum pour un des traceurs est un minimum pour l'autre) en est un exemple. Par contre, une palanquée réalisée à proximité de 18°S, sur la dorsale du Pacifique Est (figure VI.4) révèle, outre un signal simultané manganèse et méthane, un très bon accord entre la mesure de manganèse réalisée à bord (AA four sans concentration) par l'équipe allemande, et la mesure que nous avons effectuée, à terre, par AA four avec concentration.

On trouvera en annexe les résultats complets des analyses.

VII CONCLUSIONS

Nos conclusions seront brèves, et axées sur cinq points : la méthode développée, la nécessité de comprendre l'environnement hydrologique, le préleveur, l'avenir immédiat de la méthode, et ses possibilités d'évolution.

Le mauvais fonctionnement d'outils de prélèvement classique a mis en évidence que la méthode automatisée de dosage du manganèse n'est pas libre d'interférences sur l'étendue de la colonne d'eau. Toutefois l'accord est satisfaisant entre dosage automatisé à bord et dosage différé à terre par absorption atomique four, pour les échantillons prélevés en eaux profondes. Malgré le faible nombre de prélèvements profonds dépassant les limites de détection des deux méthodes, nous estimons que la méthode automatisée peut être utilisée en campagnes de prospection, sous réserve que la qualité du prélèvement soit établie.

Etablir la qualité du prélèvement oblige à mesurer au minimum un paramètre océanographique "classique" en guise de contrôle. Cela est apparu nécessaire pour s'assurer de la fiabilité du prélèvement, mais aussi indispensable pour esquisser une interprétation océanographiquement satisfaisante. L'exploitation des résultats des échantillons prélevés en Mer Rouge, ou dans le Pacifique Est durant la mission Geometep souffre de l'absence de ces paramètres classiques.

Le préleveur dynamique est loin d'avoir donné toute sa mesure durant la mission Géocyarise, marquée par une succession de problèmes techniques. Une mission ultérieure de l'Ifremer sur zone hydrothermale (Hydrofast, Décembre 1986) a montré la puissance du concept [préleveur dynamique + analyse intensive à bord] dans 1) la prospection de zones actives, 2) l'estimation de l'activité sur une dizaine de milles (Bougault, Com. Pers., 1986; Bougault et Hydrofast Team, 1987). Un trait de préleveur dynamique, sur plusieurs niveaux, permet, au prix d'une nuit de prélèvement, et de plusieurs jours d'analyse par des moyens de type absorption atomique d'obtenir une image de la nappe d'eau située autour de la dorsale. Les panaches sont visibles et peuvent être contourés.

La rapidité d'analyse de la méthode automatisée compense largement, dans un tel cas, la limite de détection assez moyenne. Les quarante échantillons ramenés par un trait de préleveur (à quatre niveaux) peuvent ainsi être analysés en 2 heures. L'ordre de durée des mêmes analyses par concentration et extraction puis absorption atomique était d'environ deux jours (Appriou, comm. pers.). Nous estimons qu'à l'avenir la méthode automatisée peut alléger la tâche de l'analyste en prospection embarquée : nous suggérons l'analyse systématique des échantillons par colorimétrie automatisée (qui consomme

c'est effectivement à discuter.

quelques millilitres d'échantillon) avant analyse analyse ultérieure éventuelle par une méthode de plus grande sensibilité, qui consomme des quantités d'échantillon plus importantes.

Un dernier point : l'analyse de paramètres chimiques in situ a été très récemment rapportée en zone hydrothermale. Un module immergeable, assurant le prélèvement en continu et l'analyse de plus de 10 000 échantillons, a été employé depuis l'Alvin par Johnson et al. (1986) sur le site hydrothermal du Rift des Galapagos (figure VII.1) et a permis d'obtenir la première détermination in situ de paramètres chimiques intéressant la prospection hydrothermalisme : oxygène, silicates et sulfures.

Il n'est pas interdit de penser que le manganèse puisse, un jour, être déterminé dans les mêmes conditions. Malgré les nombreuses difficultés d'un éventuel développement, la voie que nous avons choisie, une méthode colorimétrique, s'y prête.

Ce n'est pas possible dans ce cas.

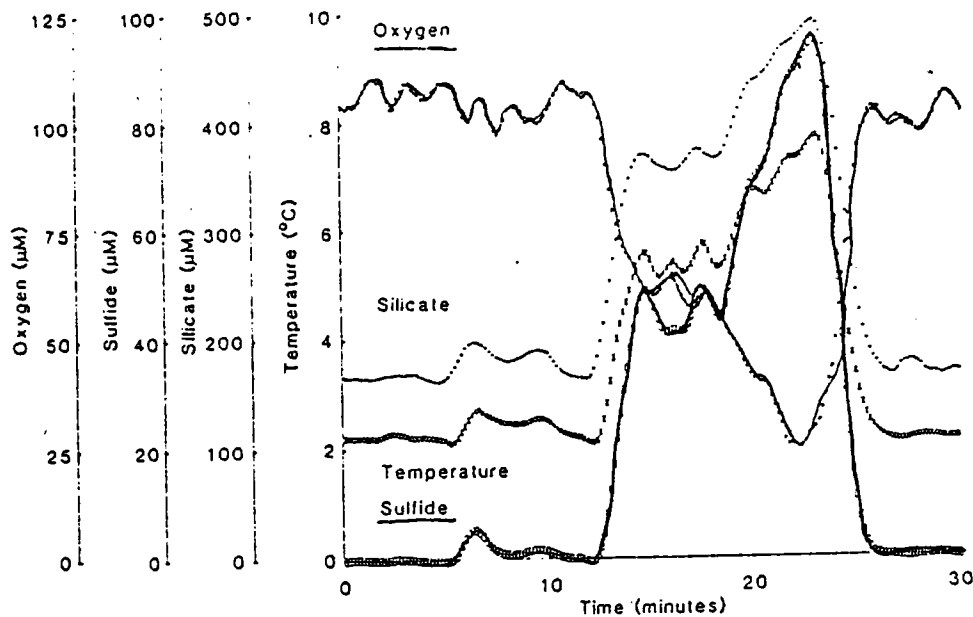


FIGURE VII.1 : Teneurs en silicates, sulfures et oxygène observées lors de la plongée Alvin N° 1528, site C "rose garden" sur le rift des Galapagos. Les mesures ont été réalisées in situ, en continu.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AIGINGER H. et WOBRAUSCHEK P. - 1981 - X-ray fluorescence analysis in the nanogram region with a total reflected and a Bragg polarized primary beam. Journal of Radioanalytical Chemistry, 61, (1-2), 281-293.
- AMINOT A. et CHAUSSEPIED M., (Eds). - 1983 - Manuel des analyses chimiques en milieu marin, Centre National pour l'Exploitation des Océans, Brest, 395 pages.
- AMMAN K. et KNÖCHEL A. - 1981 - Analytik von Elementspuren in Meerwasser. III Untersuchung zum Einsatz der Neutronenaktivierungsanalyse bei der Bestimmung von Elementspuren im Meerwasser. Fresenius Z. Anal. Chem., 306, 161-172.
- BAAS BECKING L.G.M., KAPLAN I.R. et MOORE D. - 1960 - Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. J. Geol., 68, 243-284.
- BACON M.P., BREWER P.G., SPENCER D.W., MURRAY J.W. et GODDARD J. - 1980 - Lead-210, polonium-210, manganese and iron in the Cariaco Trench. Deep-sea Res., 27A, 119-135.
- BALISTRERI L.S. et MURRAY J.W. - 1982 - The surface chemistry of delta MnO₂ in major ion seawater. Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 1041-1052.
- BAREK J. et BERKA A. - 1977 - Oxidation organischer Substanzen mit der Verbindung des dreivalenten Mangans. VI Oxidation von Benzidin, o-Toluidin und o-Dianisidin mit dem Diphosphatkomplex des dreivalenten Mangans. Collection Czechoslov. Chem. Commun., 42,(6), 1949-1959.
- BAREK J., BERKA A. et NOVAKOKA L. - 1978 - VII Mitteilung in der Reihe Oxidation organischer Substanzen mit der Verbindung des dreivalenten Mangans. Oxidation von N,N,N',N'-Tetramethylbenzidin und Malachitgrün mit dem Diphosphatkomplex des dreivalenten Mangans. Collection Czechoslov. Chem. Commun., 43, 1597-1605.
- BENDER M.L., KLINKHAMMER G.P. et SPENCER D.W. - 1977 - Manganese in seawater and the marine manganese balance. Deep-sea Res., 24, 799-812.
- BENES P. et MAJER V. - 1980 - Trace chemistry of aqueous solutions. General chemistry and radiochemistry. Elsevier, Amsterdam, 252 pages.
- BENGTSSON M. et JOHANSSON G. - 1984 - Preconcentration and matrix isolation of heavy metals through a two-stage solvent extraction in a flow system. Anal. Chim. Acta, 158, 147-156.
- BERMAN S.S., Mc LAREN J.W. et WILLIE S.N. - 1980 - Simultaneous determination of five trace metals in seawater by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy with ultrasonic nebulization. Anal. Chem., 52, 488-492.
- BISCHOFF J.L. et DICKSON F.W. - 1975 - Seawater-basalt interaction at 200°C and 500 bars : implications for origin of sea-floor heavy metal deposits and regulation of seawater chemistry. Earth Planet. Sci. Lett., 25, 385-397.
- BLOUNT C.W., CHANNEL R.E. et LEYDEN D.E. - 1971a - An improved technique for the preparation of pellets for X-ray spectrographic analysis on ion exchange resins. Anal. Chim. Acta, 56, 456-458.
- BLOUNT C.W., MORGAN W.R. et LEYDEN D.E. - 1971b - Preparation of pellets from ion exchange resins for direct analysis for metal ions by X-ray spectroscopy. Anal. Chim. Acta, 53, 463-466.
- BOND A.M. et NAGAOSA Y. - 1985 - Determination of aluminium, copper, iron and manganese in biological and other samples as 8-quinolinol complexes by high-performance liquid chromatography with electrochemical and spectrophotometric detection. Anal. Chim. Acta, 178, 197-208.

- BONIFORTI R., FERRAROLI R., FRIGIERI P., HELTAI D. et QUEIRAZZA G. - 1984 - Intercomparison of five methods for the determination of trace metals in seawater. Anal. Chim. Acta, 162, 33-46.
- BORGERSON M.J. - 1978 - An analytical method for the determination of molecular hydrogen in seawater. M.Sc. thesis, Oregon State University, 56 pages.
- BOSTRÖM K. et PETERSON M.N.A. - 1966 - Precipitates from hydrothermal exhalations on the East Pacific Rise. Econ. Geol., 61, 1258-1265.
- BOUCHER J.L., BOUGAULT H.P. et MARTINAIS G. - 1974 - Shipboard precision weighing. Deep-sea Res., 21, 683-687.
- BOUGAULT H. et HYDROFAST TEAM. - 1987 - Hydrofast (R/V J. Charcot : Dec 1986) : Detailed structure and variation of hydrothermal activity over 60 miles along the EPR (12-13°N). 4th EUG Meeting, Terra Cognita, Vol 27, N° 2-3, p 188.
- BOULEGUE J. - 1980 - Cinétique d'oxydation du manganèse et temps de résidence dans les eaux océaniques profondes. C. R. Acad. Sc. Paris, Série C, 291, 133-135.
- BOULEGUE J., MICHARD G., BOUGAULT H. et CHARLOU J.-L. - 1980a - Hydrothermal activity on the East Pacific Rise between 12°N and 7°S. EOS, 61, (46), 992.
- BOULEGUE J. et RENARD D. - 1980b - Catalyse bactérienne de l'oxydation du manganèse man-ganeux dans les eaux. Conséquences géochimiques. C. R. Acad. Sc. Paris, Série D, 290, (17), 1165-1168.
- BOULEGUE J. et HAMELIN B. - 1983 - Activité hydrothermale de la Dorsale Pacifique Est à 21°30'S d'après des profils de concentration du manganèse dans l'eau de mer. C. R. Acad. Sc. Paris, série II, 297, 671-674.
- BREWER P.G. et SPENCER D.W. - 1971 - Colorimetric determination of manganese in anoxic waters. Limno. Oceanogr., 16, 107-112.
- BREWER P.G. - 1975 - Minor elements in seawater. In : Chemical Oceanography, (eds Riley J.P. et Skirrow G.), Academic press, London, 2nde édition, volume 1, pp 415-496.
- BROECKER W.S. et PENG T.-H. - 1982 - Tracers in the sea. Eldigio press, Lamont Doherty geological observatory, Columbia University, Palisades, 690 pages.
- BROOKS R.R., PRESLEY B.J. et KAPLAN I.R. - 1967 - APDC-MIBK extraction system for the determination of trace elements in saline waters by atomic-absorption spectro-photometry. Talanta, 14, 809-816.
- BRULAND K.W. - 1983 - Trace elements in seawater. In : Riley J.P. et Chester R., eds. Chemical oceanography, Academic press, London, volume 8, Chap 45, 157-220.
- BRULAND K.W. et FRANKS R.P. - 1983 - Mn, Ni, Cu, Zn and Cd in the Western North Atlantic. In : Wong C.S., Boyle E., Bruland K.W., Burton J.P. et Goldberg E.D., eds. Trace metals in seawater, Nato conference series, IV marine sciences, Plenum press, New York, pp 395-414.
- BRUNEL M. - 1985 - Caractérisation par diffraction et fluorescence X en incidence rasante : de la couche atomique à la dizaine de microns. In : Compte rendu du colloque rayons X. Grenoble, avril 1985, Siemens, 1-10.
- BUONO J.A., BUONO J.C. et FASCHING J.L. - 1975 - Rapid precipitation of trace metals from high saline matrices by poly-5-vinyl-8-hydroxyquinoline. Anal. Chem., 47, (12), 1926-1930.

- BURBA P., LIESER K.H., NEITZERT V. et RÖBER H.-M. - 1978 - Preconcentration and determination of trace elements in freshwater and seawater. Comparison of results obtained by different Methods (X-ray fluorescence, neutron activation and atomic absorption). Fresenius Z. Anal. Chem., 291, 273-277.
- BURGESS B.A., CHASTEEN N.D. et GAUDETTE H.E. - 1975 - Electron paramagnetic resonance spectroscopy : a suggested approach to trace metal analysis in marine environments. Environ. Geol., 1, 171-180.
- BURNS R.G. et BURNS V.M. - 1979 - Manganese oxides. In : Marine minerals, (ed R.G. Burns), Review in mineralogy, Min. Soc. Amer. Publ. N°6, pp 1-46.
- CADET J.P., POUCKET A., THISSE Y., BARDINTZEF J.M. et AZEMA J. - 1982 - Middle America neogene explosive volcanism and ash layers : evidence from the Middle America trench transect, Deep Sea Drilling Project leg 67. In : Aubouin J., von Huener et al., Init. Rep. DSDP, 67, 475-491.
- CAMBON P. et CHARLOU J.-L. - 1981 - Dosage du manganèse dans le panache hydrothermal par fluorescence X dispersive après concentration sur résine Chelex 100 et pastillage. Résultats non publiés.
- CAMPBELL A.C., GIESKES J.M., CHOW T.J., LONSDALE P.F. et MEASURES C.I. - 1984 - Geochemistry of hydrothermal clouds in the Guaymas Basin, Gulf of Mexico. EOS, 65, (45), 974.
- CAMPBELL J.A. et YEATS P.A. - 1982 - The distribution of manganese, iron, nickel, copper and cadmium in the waters of Baffin Bay and the Canadian arctic archipelago. Oceanologica Acta, 5,(2), 161-168.
- CAMPBELL J.A. - 1983 - The Geochemical Ocean Section Study - GEOSECS. In : Riley J.P. et Chester R., eds. Chemical oceanography, Academic press, London, volume 8, Chap. 44, pp 89-155.
- CARNRICK G.R., SLAVIN W. et MANNING D.C. - 1981 - Direct determination of manganese in seawater with the L'vov platform and Zeeman background correction in the graphite furnace. Anal. Chem., 53, 1866-1872.
- CARPENTER R. - 1983 - Quantitative electron spin resonance (ESR) determinations of forms and total amount of Mn in aqueous environmental samples. Geochim. Cosmochim. Acta, 47, 875-885.
- CHARLOT G., BADOZ-LAMBLING J. et TREMILLON B. - 1959 - Les réactions électrochimiques. Paris, Masson.
- CHARLOT G. - 1961 - Dosage colorimétrique des éléments minéraux, Principes et méthodes. 2nde édition, Masson, Paris, 380 pp.
- CHARLOU J.-L. - 1983 - Dosage de métaux de métaux dissous (Pb,Zn,Cd,Cu) par polarographie (ASV). In : Aminot A. et Chaussepied M., eds. Manuel des analyses chimiques en milieu marin. Centre national pour l'exploitation des océans, Brest, chap. 23, pp 275-283.
- CHARLOU J.-L., BOUGAULT H. et DMITRIEV L. - 1986 - CH₄ plumes between 12 and 15° N over the Mid Atlantic Ridge. EOS, 67, (16), 365.
- CHESTER R. et STONER J.H. - 1974 - The distribution of zinc, nickel, manganese, cadmium, copper and iron in some surface waters from the world ocean. Marine Chem., 2, 17-32.

- CHEVALLIER P., BOUGAULT H., CHARLOU J.-L. et VAILHEN D. - 1981 - Dosage de traces de métaux de transition par fluorescence X en utilisant le rayonnement synchrotron du LURE. Résultats non publiés.
- CHLAPOWSKI E.W. et MOTTOLA H.A. - 1975 - Some comparative studies on data handling in variable-time kinetic determinations. Modification of manganese (II) catalysis with 1,10-phenantroline and some analogs. Anal. Chim. Acta, 76, 319-328.
- CLANET F. et DELONCLE R. - 1980 - Colonne chromatographique pastillable pour la détermination d'éléments traces par spectrométrie des rayons-X de fluorescence sur résine chélatante. Anal. Chim. Acta, 117, 343-348.
- CLANET F., DELONCLE R. et POPOFF G. - 1981 - Capteur de résine chélatante pour le prélèvement la préconcentration et la détermination de métaux traces toxiques (Zn, Cd, Hg, Pb) dans les eaux. Water Research, 15, 591-598.
- COMPTON P.G., BLAISDELL D.R. et DOROSH G.J. - 1969 - Determination of manganese in water, a modified formaldoxime method for low concentrations. Technicon International Congress (II), 163-165.
- CONVERSE D.R., HOLLAND H.D. et EDMOND J.M. - 1984 - Flow rates in the axial hot springs of the East Pacific Rise (21°N): implications for the heat budget and the formation of massive sulfide deposits. Earth Planet. Sci. Lett., 69, 159-175.
- CORLISS J.B., DYMOND J., GORDON L.I., EDMOND J.M., VON HERZEN R.P., BALLARD R.D., GREEN K., WILLIAMS D., BAINBRIDGE A., CRANE K. et VAN ANDEL T.H. - 1979 - Submarine thermal springs on the Galapagos rift. Science, 203, 1073-1083.
- COUGHLIN R.W. et MATSUI I. - 1976 - Catalytic oxidation of Aqueous Mn(II). Journal of Catalysis, 41, 108-123.
- COWEN J.P., MASSOTH G.J. et BAKER E.T. - 1986 - Bacterial scavenging of Mn and Fe in a mid- to far-field hydrothermal particle plume. Nature, 322, 169-171.
- CRANE K., BOUGAULT H., CHARLOU J.L. et APRIOU P. - 1987 - Mapping hydrothermal plumes in three dimensions on the East Pacific Rise near 13°N: results from Hydrofast 1986. EOS, 66.
- CROWTHER D.L., DILLARD J.G. et MURRAY J.W. - 1983 - The mechanism of Co(II) oxidation on synthetic birnessite. Geochim. Cosmochim. Acta, 47, 1399-1403.
- CULKIN F. - 1965 - The major constituents of sea water. In: Riley J.P. et Skirrow G., eds. Chemical oceanography. Academic Press, London, volume 1, Chap 4, pp 121-161.
- CULVER B.R. - 1975 - Analytical methods for carbon rod atomizers. Varian Techtron, Springvale, Australia.
- DANIELSSON L.G., MAGNUSSON B. et ZHANG K. - 1982 - Matrix interference in the determination of trace metals by graphite furnace AAS after Chelex-100 preconcentration. Atomic Spectroscopy, 3, (1), 39-40.
- DAVISON W. - 1977 - The polarographic measurement of O_2 , Fe^{2+} , Mn^{2+} , and S^{2-} in hypolimnetic water. Limnol. Oceanogr., 22, 746-753.
- DAVISON W., WOOLF C. et RIGG E. - 1982 - The dynamic of iron and manganese in a seasonally anoxic lake; direct measurement of fluxes using sediment traps. Limnol. Oceanogr., 27, (6), 987-1003.

- DELANEY J.R., Mc DUFF R.E. et LUPTON J.E. - 1984 - Hydrothermal fluid temperatures of 400°C on the Endeavour segment, northern Juan de Fuca. EOS, 65, (45), 973.
- DEMERS D.R. et ALLEMAND C.D. - 1981 - Atomic fluorescence spectrometry with inductively coupled plasma as atomization cell and pulsed hollow cathode lamps for excitation. Anal. Chem., 53, 1915-1921.
- DENIGES G. - 1932 - La formaldoxime, réactif très sensible des métaux du groupe fer et notamment manganèse. Compt. Rend. Acad. Sc. Paris., 194, 895-898.
- DEP. OF THE ENVIRONMENT, and the National Water Council, standing committee of analysts. - 1978 - Manganese in raw and potable waters by spectrophotometry (using formaldoxime). 1977: Methods for the examination of waters and associated materials, London, HMSO, 16 pp.
- DIDIER R. - 1977 - Exercices de chimie générale. Editions J.-B. Baillière, Paris, 232 pages,.
- EATON A. - 1979 - The impact of anoxia on Mn fluxes in the Chesapeake Bay. Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 429-432.
- EDIGER R.D., PETERSON G.E. et KERBER J.D. - 1974 - Application of the graphite furnace to saline water analysis. Atomic Absorption Newsletters, 13, (3), 61-64.
- EDMOND J.M., MEASURES C., Mc DUFF R.E., CHAN L.H., COLLIER R., GRANT B., GORDON L.I. et CORLISS J.B. - 1979 - Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean. Earth Planet. Sci. Lett., 46, 1-18.
- EDMOND J.M. - 1980 - GEOSSECS is like the yankees : everybody hates it and it always wins. Oceanus, 23 (1), 33-39.
- EDMOND J.M. - 1982 - The chemistry of ridge crest hot springs. Mar. Technol. Soc. J., 16, (3), 23-25.
- EDMOND J.M., VON DAMM K.L., McDUFF R.E. et MEASURES C.I. - 1982 - Chemistry of hot springs on the East Pacific Rise and their effluent dispersal. Nature, 297, 187-191.
- EDMOND J.M., MEASURES C.I., LEE D.S., SPIVACK A., GRANT B. et KHADEM M. - 1984 - Chemistry of hot springs on the EPR between 10° and 13°N. EOS, 65, (45), 973.
- ELDERFIELD H. - 1976 - Manganese fluxes to the oceans. Marine Chem., 4, 103-132.
- EMERSON S., CRANSTON R.E. et LISS P.S. - 1979 - Redox species in a reducing fjord: equilibrium and kinetic considerations. Deep-sea Res., 26A, 859-878.
- EMERSON S., KALHORN S., JACOBS L., TEBO B.M., NEALSON K.H. et ROSSON R.A. - 1982 - Environmental oxidation rate of manganese (II): bacterial catalysis. Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 1073-1079.
- EMERSON S., JACOBS L. et TEBO B. - 1983 - The behavior of trace metals in marine anoxic waters: solubilities at the oxygen-hydrogen sulfide interface. In : Wong C.S., Boyle E., Bruland K.W., Burton J.P. et Goldberg E.D., eds. Trace metals in seawater, Nato conference series, IV marine sciences, Plenum press, New York, pp 579-608.
- ESKILSSON H. et TURNER D.R. - 1984 - Potentiometric stripping analysis for manganese (II) in natural waters. Anal. Chim. Acta, 161, 293-302.

- FABRICAND B.P., SAWYER R.R., UNGAR S.G. et ADLER S. - 1962 - Trace metal concentration in the ocean by atomic absorption spectroscopy. Geochim. Cosmochim. Acta, 26, 1023-1027.
- FANG Z., RUZICKA J. et HANSEN E.H. - 1984 - An efficient flow injection system with on-line ion-exchange preconcentration for the determination of trace amounts of heavy metals by atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta, 164, 23-39.
- FERNANDEZ A.A., SOBEL C. et JACOBS S.L. - 1963 - Sensitive method for the determination of submicrogram quantities of manganese and its application to human serum. Anal. Chem., 35,(11), 1721-1724.
- FERNANDEZ F.S. et GIDDINGS R. - 1982 - Elimination of spectral interferences using Zeeman effect background correction. Atomic Spectroscopy, 3(3), 61-65.
- FLORENCE T.M. et BATLEY G.E. - 1975 - Preliminary communication. Removal of trace metals from seawater by a chelating resin. Talanta, 22, 201-204.
- FLORENCE T.M. et BATLEY G.E. - 1976 - Trace metals species in sea-water. I. Removal of trace metals from sea-water by a chelating resin. Talanta, 23, 179-186.
- FLORENCE T.M. et BATLEY G.E. - 1977 - Determination of the chemical forms of trace metals in natural waters, with special reference to copper, lead, cadmium and zinc. Talanta, 24, 151-158.
- FORCHAMMER G. - 1865 - Phil. Trans. Roy. Soc., 155, 203-262.
- FULCHER C., CROWELL M.A., BAYLISS R., HOLLAND K.B. et JEZOREK J.R. - 1981 - Synthetic aspects of the characterization of some silica-bound complexing agents. Anal. Chim. Acta, 129, 29-47.
- GARNYS V.P. et SMYTHE L.E. - 1978 - Filament in furnace atomization atomic absorption spectrometry. Anal. Chem., 51,(1), 62-66.
- GELOSO M. et FAUCHERRE J. - 1962 - Combinaisons du manganèse trivalent. In : Pascal P., Nouveau traité de chimie minérale, Masson, Paris, tome V, pp 966-970.
- GRAHAM W.F., BENDER M.L. et KLINKHAMMER G.P. - 1976 - Manganese in Narragansett Bay. Limnol. Oceanogr., 21, (5), 665-673.
- GRASES F., FORTEZA R., MARCH J.G. et CERDA V. - 1983 - Kinetic-catalytic determination of manganese (II) by means of succiniminedioxime. Anal. Chim. Acta, 155, 299-303.
- GRASSHOFF K., (Ed). - 1976 - Methods of seawater analysis, Verlag-Chemie, Weinheim, 317 pages.
- GRASSHOFF K. - 1983 - Sampling and sampling techniques. In : Grasshoff K., Erhardt M., et Kremling K., eds. Methods of seawater analysis, 2nd edition, Verlag Chemie, Weinheim, Chap. I, pp 1-19.
- GRASSHOFF K., EHRHARDT M. et KREMLING K., (Eds). - 1983 - Methods of seawater analysis, (2nd edition), Verlag-Chemie, Weinheim, 419 pages.
- GRILL E.V. - 1982 - Kinetic and thermodynamic factors controlling manganese concentrations in oceanic waters. Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 2435-2446.
- GROBENSKI Z., LEHMAN R., RADZIUK B. et VOELLKOPF U. - 1984 - Determination of trace metals in seawater using Zeeman graphite furnace AAS. Atomic Spectroscopy, 5(3), 87-90.

- GUILBAULT G.G. et LUBRANO G.J. - 1968 - EPR determination of manganese (II). Anal. Lett., 1, 725-733.
- HARRY R.G. - 1931 - A new method for the colorimetric determination of manganese. Chemistry and Industry, 50, 796.
- HARVEY H.W. - 1949 - On manganese in sea and fresh waters. J. Marine Biol. Ass. U.K., 28, 156-164.
- HASTINGS D. et EMERSON S. - 1986 - Oxidation of manganese by spores of a marine bacillus: kinetic and thermodynamic considerations. Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 1819-1824.
- HEM J.D. et LIND C.J. - 1983 - Nonequilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides. Geochim. Cosmochim. Acta, 47, 2037-2046.
- HENRIKSEN A. - 1966 - Automatic modified formaldoxime method for determining low concentrations of Mn in waters containing Fe. Analyst (London), 91, 647-651.
- HILL J.M. - 1973 - Silica gel as an insoluble carrier for the preparation of selective chromatographic adsorbents. The preparation of 8-hydroxyquinoline substituted silica gel for the chelation chromatography of some trace metals. Journal of Chromatography, 76, 455-458.
- HORLICK G. - 1984 - Atomic absorption, atomic fluorescence and flame emission spectroscopy. Anal. Chem., 56, 278R-292R.
- HUDSON A. et BENDER M. - 1984 - Hydrothermal iron in seawater around the East Pacific Rise. EOS, 65, (45), 974.
- HUDSON A., BENDER M.L. et GRAHAM D.W. - 1986 - Iron enrichments in hydrothermal plumes over the East Pacific Rise. Earth Planet. Sci. Lett., 79, 250-254.
- JENKINS W.J. - 1978 - Helium isotopes from the solid earth. Oceanus, 21 (3), 13-18.
- JEZOREK J.R. et FREISER H. - 1979 - Metal-ion chelation chromatography on silica-immobilized 8-hydroxyquinoline. Anal. Chem., 51, (3), 366-373.
- JEZOREK J.R., FULCHER C., CROWELL M.A., BAYLISS R., GREENWOOD B. et LYON J. - 1981 - Some acid-base and complexation properties of silica-bound ligands. Anal. Chim. Acta, 131, 223-231.
- JOHNSON K.S., BEEHLER C.L., SAKAMOTO-ARNOLD C.M. et CHILDRESS J.J. - 1986 - In situ measurement of chemical distribution in a deep-sea hydrothermal vent field. Science, 231, 1139-1141.
- JONES C. J., JOHNSON H.P. et DELANEY J.R. - 1981 - Distribution of hydrothermal manganese over the Juan de Fuca Ridge. Geophys. Res. Lett., 8, (8), 873-876.
- KADKO D., KOSKI R., TATSUMOTO M. et BOUSE R. - 1985 - An estimate of hydrothermal fluid residence time and vent chimney growth rates based on $^{210}\text{Pb}/\text{Pb}$ ratios and mineralogic studies of sulfides dredged from the Juan de Fuca Ridge. Earth Planet. Sci. Lett., 76, 35-44.
- KALINOWSKI M.K., STACHURSKI J. et JANOWSKI K.R. - 1980 - Kinetics of the reaction of malachite green and crystal violet with formally aprotic solvents. Anal. Chim. Acta, 117, 353-357.
- KARL D.M., WIRSEN C.O. et JANNASCH H.W. - 1980 - Deep-sea primary production at the Galapagos hydrothermal vents. Science, 207, 1345-1347.

- KERNENDORFF H. et SCHNITZER M. - 1980 - Sorption of metals on humic acid. Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 1701-1708.
- KESSIG M.A., VUCETA J. et MORGAN J.J. - 1972 - Spectrophotometric determination of oxidized manganese with leuco crystal violet. Environment. Sc. Technol., 6, (7), 642-644.
- KESSIG M.A. et MORGAN J.J. - 1975 - Mechanism of autoxidation of manganese in aqueous solution. Environment. Sc. Technol., 9, (2), 157-159.
- KIM - 1983 - Methane and radioactive isotopes in submarine hydrothermal systems. Ph D Thesis in Oceanography, University of California, San Diego, 205 pages.
- KINGSTON H.M., BARNES I.L., BRADY T.J., RAINS T.C. et CHAMP M.A. - 1978 - Separation of eight transition elements from alkali and alkaline earth elements in estuarine and sea water with chelating resin and their determination by graphite furnace atomic absorption spectroscopy. Anal. Chem., 50, (14), 2064-2070.
- KLINKHAMMER G.P. - 1977 - The distribution and partitioning of some trace metals in the Hudson River estuary. M.S. thesis, University of Rhode Island, 125 pp.
- KLINKHAMMER G.P., BENDER M. et WEISS R.F. - 1977 - Hydrothermal manganese in the Galapagos rift. Nature, 269, 319-320.
- KLINKHAMMER G.P. - 1980a - Determination of manganese in seawater by flameless atomic absorption spectrometry after preconcentration with 8-hydroxyquinoline in chloroform. Anal. Chem., 52, 117-120.
- KLINKHAMMER G.P. - 1980b - Observation of the distribution of manganese over the East Pacific Rise. Chem. Geol., 29, 211-226.
- KLINKHAMMER G.P. et BENDER M.L. - 1980 - The distribution of manganese in the Pacific Ocean. Earth Planet. Sci. Lett., 46, 361-384.
- KLINKHAMMER G.P. et BENDER M.L. - 1981 - Trace metal distribution in the Hudson River estuary. Estuar. Coast. Shelf Sci., 12, 629-643.
- KLINKHAMMER G.P., ELDERFIELD H. et HUDSON A. - 1983 - Rare earth elements in seawater near hydrothermal vents. Nature, 305, 185-188.
- KLINKHAMMER G.P., RONA P., ELDERFIELD H. et GREAVES M. - 1985a - Seawater manganese anomalies associated with active hydrothermal vents in the Mid Atlantic Ridge rift valley. EOS, 66, (46), 936.
- KLINKHAMMER G.P., RONA P., GREAVES M. et ELDERFIELD H. - 1985b - Hydrothermal manganese plumes in the Mid-Atlantic Ridge rift valley. Nature, 314, 727-731.
- KLINKHAMMER G.P. et HUDSON A. - 1986 - Dispersal patterns for hydrothermal plumes in the South Pacific using manganese as a tracer. Earth Planet. Sci. Lett., 79, 241-249.
- KNOTH J. et SCHWENCKE H. - 1978 - An X-ray fluorescence spectrometer with totally reflecting sample support for trace analysis at the ppb level. Fresenius Z. Anal. Chem., 291, 200-204.
- KNOTH J. et SCHWENCKE H. - 1980 - A new totally reflecting X-ray fluorescence spectrometer with detection limits below 10^{-11} g. Fresenius Z. Anal. Chem., 301, 7-9.
- KNOX S. et TURNER D.R. - 1980 - Polarographic measurement of manganese (II) in estuarine waters. Estuar. Coast. Marine Sci., 10, 317-324.

- KNOX S., TURNER D.R., DICKSON A.G., LIDDICOAT M.J., WHITFIELD M. et BUTLER E.J. - 1981 - Statistical analysis of estuarine profiles : application to manganese and ammonium in the Tamar estuary. Estuar. Coast. Shelf Sci., 13, 357-371.
- KNÖCHEL A. et PRANGE A. - 1980 - Analysis of trace elements in seawater. Part II. Determination of heavy metal traces in seawater by X-ray fluorescence analysis with totally reflecting sample holders. Mikrochim. Acta, 2, 395-408.
- KNÖCHEL A. et PRANGE A. - 1981 - Analytik von Elementspuren im Meerwasser. I. Tracerstudien zur Entwicklung von Spurenanalytischen Verfahren für die Multielementbestimmung von Schwermetallen in wäßrigen Lösungen mit Hilfe von Varianten der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse. Fresenius Z. Anal. Chem., 306, 252-258.
- KOIRTYOHANN S.R. et KAISER M.L. - 1982 - Furnace atomic absorption, a method approaching maturity. Anal. Chem., 54, (14), 1515A-1524A.
- KOROLEFF F. - 1983 - Determination of trace metals : manganese. In : Grasshoff K., Erhardt M. et Kremling K., eds. Methods of seawater analysis, Verlag Chemie, Weinheim, 2nde édition, chap 10, section 6.2, pp 239-242.
- KREMLING K., OLAFSSON J., ANDREAE M.O. et KOROLEFF G. - 1983 - Determination of trace metals. In : Grasshoff K., Erhardt M., Kremling K., (eds). Methods of seawater analysis, Verlag Chemie, Weinheim, 2nde édition, chap 10, pp 189-244.
- KRYLOV O.T., TIKHOMIROV V.N., GROMOV V.V. et SPITSYN V.I. - 1982 - Analysis of forms of existence of manganese in seawater. Doklady Akad. Nauk SSSR, Version anglaise, 249, 189-191.
- L'VOV B.V. - 1978 - Electrothermal atomization - The way towards absolute methods of atomic absorption analysis. Spectrochimica Acta, 33 B (5), 153-193.
- LAMURE J. - 1962 - Propriétés physiques du mercure. In : Pascal P., ed. Nouveau traité de chimie minérale, Masson, Paris, tome V, 466-534.
- LANDING W.M. et BRULAND K.W. - 1980 - Manganese in the North Pacific. Earth Planet. Sci. Lett., 49, 45-56.
- LEYDEN D.E. et UNDERWOOD A.L. - 1964 - Equilibrium studies with the chelating resin ion-exchange resin Dowex A-1. Journal of Physical Chemistry, 68, (8), 2093-2097.
- LEYDEN D.E., PATTERSON T.A. et ALBERTS J.J. - 1975 - Preconcentration and X-ray fluorescence determination of copper nickel and zinc in seawater. Anal. Chem., 47, (4), 733-735.
- LITTLEJOHN D., DUNCAN I., MARSHALL J. et OTTAWAY J.M. - 1984 - Analytical evaluation of totally pyrolytic graphite cuvettes for electrothermal atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta, 157, 291-302.
- MALAMAS F., BENGTSSON M. et JOHANSSON G. - 1984 - On-line trace metal enrichment and matrix isolation in atomic absorption spectrometry by a column containing immobilized 8-quinolinol in a flow injection system. Anal. Chim. Acta, 160, 1-10.
- MANNING D.C., SLAVIN W. et MYERS S. - 1979 - Sampling at constant temperature in graphite furnace atomic absorption spectrometry. Anal. Chem., 51 (14), 2375-2378.
- MANNING D.C. et SLAVIN W. - 1980 - The determination of Mn by electrothermal atomic absorption spectrometry with a graphite furnace at constante temperature. Anal. Chim. Acta, 118 (2), 301-306.

- MANTOURA R.F.C., DICKSON A. et RILEY J.P. - 1978 - The complexation of metals with humic materials in natural waters. Estuar. Coast. Marine Sci., 6, 387-408.
- MARCH J. - 1977 - Advanced organic chemistry, reactions mechanisms and structure. 2nd edition, international student edition, McGraw Hill Kogakusha, Tokyo, 1328 pp. Chap 7, 208-224.
- MARSHALL M.A. et MOTTOLA H.A. - 1983 - Synthesis of silica-immobilized 8-quinolinol with (aminophenyl)-trimethoxysilane. Anal. Chem., 55, 2089-2093.
- MARSHALL M.A. et MOTTOLA H.A. - 1984 - Effect of pore size on the capacity of silica-immobilized 8-quinolinol. Anal. Chim. Acta, 158, 369-373.
- MARSHALL M.A. et MOTTOLA H.A. - 1985 - Performance studies under flow conditions of silica immobilized 8-quinolinol and its application as a preconcentration tool in flow injection / atomic absorption determinations. Anal. Chem., 57, 591-598.
- MART L., NÜRNBERG H.-W. et DYRSSEN D. - 1983 - Low level determination of trace metals in arctic sea water and snow by differential pulse anodic stripping voltammetry. In: Wong C.S., Boyle E., Bruland K.W., Burton J.P. et Goldberg J.P., eds. Trace metals in seawater, Nato conferences series, IV marine sciences, Plenum press, New York, vol 9, pp 113-130.
- MARTIN J.H. et KNAUER G.A. - 1980 - Manganese cycling in Northeast Pacific waters. Earth Planet. Sci. Lett., 51, 266-274.
- MARTIN J.H. et KNAUER G.A. - 1982 - Manganese cycling in northeast Pacific equatorial waters. J. Mar. Res., 40, (4), 1213-1225.
- MARTIN J.H. et KNAUER G.A. - 1983 - VERTEX: manganese transport with CaCO₃. Deep-sea Res., 30, (4A), 411-425.
- MARTIN J.H. et KNAUER G.A. - 1984 - VERTEX: manganese transport through oxygen minima. Earth Planet. Sci. Lett., 67, 35-47.
- MASSMANN H., EL GOHARY Z. et GÜCER S. - 1976 - Analysenstörungen durch strukturierten Untergrund in der Atomabsorptionsspektrometrie. Spectrochimica Acta, 31B, 399-409.
- MATTINSON J.M. - 1972 - Preparation of hydrofluoric, hydrochloric, and nitric acids at ultralow lead levels. Anal. Chem., 44, (9), 1715-1716.
- MC ARTHUR J.M. - 1977 - Determination of manganese in natural waters by flameless atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta, 93, 77-83.
- MERLIVAT L., BOULEGUE J. et DIMON B. - 1981 - Helium isotopes and manganese distribution in the water column at 13°N on the East Pacific Rise. EOS, 62 (45), 913.
- MICHAELIS W., KNOTH J., PRANGE A. et SCHWENKE H. - 1975 - Trace analytical capabilities of total reflexion X-ray fluorescence analysis. Adv. X-ray Anal., 28, 75-83.
- MICHARD G. et FAUCHERRE J. - 1964 - Importance géochimique des complexes sulfaté et bicarbonaté du manganèse. Compt. Rend. Acad. Sc. Paris., 259, 1171-1174.
- MICHARD G. - 1967 - Signification du potentiel redox dans les eaux naturelles. Conditions d'utilisation des diagrammes (Eh - pH). Mineralium Deposita, 2, 34-37.
- MICHARD G. - 1975a - L'action de l'eau de mer sur les basaltes, source possible de manganèse. Etude thermodynamique préliminaire. C. R. Acad. Sc. Paris, Série D, 280, 1213-1216.

- MICHARD G. - 1975b - Chimie du manganèse à l'interface eau sédiment. Application à la formation des dépôts manganésifères des fonds océaniques. Mineralium Deposita, 10, 315-322.
- MICHARD G., BOULAD A.-P., BOULEGUE J., GRIMAUD D., KORNPROBST C., LAVERGNE D. et RENARD D. - 1977 - Synthèse des différentes études sur le manganèse des fonds océaniques. Rapport scientifique et technique N°32, CNEXO, Brest, 16 pages.
- MICHARD G. - 1979 - Chimie du manganèse dans l'océan et à l'interface eau sédiment. In : Colloques internationaux du CNRS, N°289, La genèse des nodules de manganèse., pp 327-332.
- MICHARD G., ALBAREDE F., MICHARD A., MINSTER J.-F., CHARLOU J.-L. et TAN N. - 1984 - Chemistry of solutions from the 13°N East Pacific Rise Hydrothermal site. Earth Planet. Sci. Lett., 67, 297-307.
- MONTGOMERY J.R. et PETERSON G.N. - 1980 - Effects of ammonium nitrate on sensitivity for determinations of copper iron and manganese in seawater by atomic absorption spectrometry with pyrolytically coated graphite tubes. Anal. Chim. Acta, 117, 397-401.
- MOORE R.M., BURTON J.D., WILLIAMS P.J. et YOUNG M.L. - 1979 - The behaviour of dissolved organic material, iron and manganese in estuarine mixing. Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 919-926.
- MOORHEAD E.D. et DAVIS P.H. - 1974 - Glass-immobilized 8-hydroxyquinoline for separation of trace metals from base electrolytes used for anodic stripping analysis. Anal. Chem., 46, (12), 1879-1880.
- MORGAN J.J. et STUMM W. - 1964 - Colloid-chemical properties of manganese dioxide. Journal of Colloid Science, 19, 347-359.
- MORGAN J.J. et STUMM W. - 1965 - Analytical chemistry of aqueous manganese. J. Amer. Water Works Ass., 57, 107-119.
- MORGAN J.J. - 1967 - Chemical equilibria and kinetic properties of manganese in natural waters. In : Principles and applications of water chemistry, S.D. Faust et J.V. Hunter eds., Wiley, New York.
- MORRIS A.W. et BALE A.J. - 1979 - Effect of rapid precipitation of dissolved Mn in river water on estuarine Mn distributions. Nature, 279, 318-319.
- MOTTL M.J. - 1980 - Submarine hydrothermal ore deposits. Oceanus, 23 (2), 20-27.
- MOTTL M.J. et SEYFREID W.E. - 1980 - Sub-seafloor hydrothermal systems : rock vs. sea-water dominated. In : "Seafloor spreading centers. Hydrothermal systems", P.A. Rona et R.P. Lowell eds, Benchmark papers in Geology, 56,66-82.
- MOTTOLA H.A. et HARRISON C.R. - 1971 - Sensitivity and detectability for manganese (II) determination in solution by kinetic methods of analysis. Talanta, 18, 683-689.
- MURRAY J.W., SPELL B. et PAUL B. - 1983 - The contrasting geochemistry of manganese and chromium in the eastern tropical pacific region. In : Wong C.S., Boyle E., Bruland K.W., Burton J.P. et Goldberg E.D., eds. Trace metals in seawater, Nato conference series, IV marine sciences, Plenum press, New York, pp 643-669.
- MURRAY J.W., BALISRIERI L.S. et PAUL B. - 1984 - The oxydation state of manganese in marine sediments and ferromanganese nodules. Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 1237-1247.

- MURRAY J.W., DILLARD J.G., GIOVANOLI R., MOERS H. et STUMM W. - 1985 - Oxydation of Mn(II): Initial mineralogy, oxydation state and aging. Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 463-470.
- NELSEN T.A., KLINKHAMMER G. et TREFRY J. - 1985 - Real-time observation and tracking of hydrothermal plumes on the Mid Atlantic Ridge. EOS, 66, (46), 936.
- NEWTON M.P. et DAVIS D.G. - 1975 - Flameless atomic absorption spectrometry employing a wire loop atomizer. Anal. Chem., 47, (12), 2003-2009.
- NICHOLAS D.J.D. - 1946 - Detection of manganese deficiency in plants by tissue tests, using tetramethyldiaminodiphenylmethane. Nature, 157, 696.
- NORD L. et KARLBERG B. - 1980 - Extraction based on the flow-injection principle. Part 5: assessment with a membrane phase separator for different organic solvents. Anal. Chim. Acta, 118, 285-292.
- NORD L. et KARLBERG B. - 1983 - Sample concentration by continuous flow extraction with a flow injection atomic absorption detection system. Anal. Chim. Acta, 145, 151-158.
- NÜRNBERG H.W. et VALENTA P. - 1975 - Polarography and voltammetry in marine chemistry. In : Goldberg E.D., ed. The nature of seawater. Report of the Dahlem workshop, physical and chemical science research reports, Dahlem Konferenzen, Berlin, pp 87-136.
- NÜRNBERG H.W. et VALENTA P. - 1983 - Potentialities and applications of voltammetry in chemical speciation of trace metals in the sea. In : Wong C.S., Boyle E., Bruland K.W., Burton J.P. et Goldberg E.D., eds. Trace metals in seawater. Nato conference series, IV marine sciences, Plenum press, New York, pp 671-697.
- O'HALLORAN R.J. - 1982 - Anodic stripping voltametry of manganese in seawater at a mercury film electrode. Anal. Chim. Acta, 140, 51-58.
- OLSEN S., PESSENDA L.C.R., RUZICKA J. et HANSEN E.H. - 1983 - Combination of flow injection analysis with flame atomic-absorption spectrophotometry : determination of trace amounts of heavy metals in polluted seawater. Analyst (London), 108, 905-917.
- ORMEROD J.G. - 1966 - A simple method for the detection of oxidized manganese in particles on membrane filters. Limnol. Oceanogr., 11,(4), 635-636.
- OTTO M. et WERNER G. - 1983a - Mechanistic studies for modelling the metal ion-catalysed tiron-hydrogene peroxide indicator reaction. Anal. Chim. Acta, 147, 255-265.
- OTTO M., RENTSCH J. et WERNER G. - 1983b - Optimized spectrophotometric determination of trace cobalt and manganese by their catalysis of the tiron-hydrogene peroxide reaction. Anal. Chim. Acta, 147, 267-275.
- PARMENTER E.M. et SPOONER E.T.C. - 1978 - A theoretical study of hydrothermal convection and the origin of the ophiolitic sulfide ore deposits of Cyprus. Earth Planet. Sci. Lett., 40, 33-44.
- PATTERSON C.C. et SETTLE D.M. - 1974 - The reduction of orders of magnitude errors in lead analysis of biological materials and natural waters by evaluating and controlling the extent and sources of industrial lead contamination introduced during sample collection, handling and analysis. In : La Fleur P.D., ed. Accuracy in trace analysis : sampling, sample handling and analysis. Proceedings of the 7th IMR symposium, held october 1974, issued 1976, National Bureau of Standards special publication 422, pp 321-351.

- PERCELAY L. - 1986 - Application de tétraazamacrocycles greffé ou lipophile à l'extraction et au dosage du cuivre, du zinc et du cadmium en eau de mer. Thèse de doctorat, chimie appliquée: chimie marine, UBO, Brest, 142 pages.
- PERCELAY L., LOUVET V., HANDEL H. et APPRIOU P. - 1985 - Application d'un tétraazamacrocycle greffé sur polymère à l'extraction et au dosage du cuivre en eau de mer. Anal. Chim. Acta, 169, 325-330.
- PERSCHIED M. et BALLSCHNITTER K. - 1972 - Substituenteneinflüsse bei Triarylmethanderivaten auf die photometrische Bestimmung von Mangan VII in 10-100 ppb Bereich. Z. Anal. Chem., 258, 15-20.
- PINTA M. - 1966 - Detection and determination of trace elements. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 588 pages.
- PIPER D.Z., BASLER J.R. et BISCHOFF J.L. - 1984 - Oxydation state of marine manganese nodules. Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 2347-2355.
- PRANGE A., KNÖCHEL A. et MICHAELIS W. - 1985 - Multielement determination of dissolved heavy metal traces in sea water by total reflexion X-ray fluorescence spectrometry. Anal. Chim. Acta, 172, 79-100.
- QUINBY-HUNT M.S. et TUREKIAN K.K. - 1983 - Distribution of elements in seawater. EOS, 64, (14), 130-133.
- RAVAILLE M. et DIDIER R. - 1975 - Chimie générale, Collection de sciences physiques, Editions J.B. Baillière, Paris, 480 pages. Section C.2.X, cinétique formelle, réactions successives, 239-242.
- RILEY J.P. - 1965 - Analytical chemistry of seawater. In : Riley J.P. et Skirrow G., eds. Chemical oceanography, Academic press, London, volume 2, chap 21, pp 295-424.
- RILEY J.P. et TAYLOR D. - 1968a - Chelating resins for the concentration of trace elements from seawater and their analytical use in conjunction with atomic absorption spectrophotometry. Anal. Chim. Acta, 40 (3), 479-485.
- RILEY J.P. et TAYLOR D. - 1968b - The determination of manganese of seawater. Deep-sea Res., 15, 629-632.
- RONA E., HOOD D.W., MUSE L. et BUGLIO B. - 1962 - Activation analysis of manganese and zinc in sea water. Limno. Oceanogr., 7, 201-206.
- RONA P.A. - 1978 - Near bottom water temperature anomalies: Mid-Atlantic Ridge crest at latitude 26°N. Geophys. Res. Lett., 5, (12), 993-996.
- RONA P.A. - 1985 - Black smokers and massive sulfides at the TAG hydrothermal field, Mid Atlantic Ridge 26°N. EOS, 66, (46), 936.
- ROSSON R.A. et NEALSON K.H. - 1982 - Manganese binding and oxidation by spores of a marine bacillus. J. Bacteriol., 151, 1027-1034.
- RUZICKA J. et HANSEN E.H. - 1980 - Flow injection analysis. Principles, applications and trends. Anal. Chim. Acta, 114, 19-44.
- SCHUTZ D.F. et TUREKIAN K.K. - 1972 - The investigation of the geographical and vertical distribution of several trace elements in seawater using activation analysis. Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 259-313.

- SCHWENKE H. et KNOTH J. - 1982 - A highly sensitive energy-dispersive X-ray spectrometer with multiple total reflection of the exciting beam. Nuclear Instruments and Methods, 193, 239-243.
- SEYFRIED W.E. et BISCHOFF J.L. - 1981 - Experimental seawater-basalt interaction at 300°C, 500 bars, chemical exchange, secondary mineral formation, and implications for the transport of heavy metals. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 135-147.
- SILLEN L.G. et MARTELL A.E. - 1964 - Stability constants of metal ion complexes. Chemical Society Special Publication N° 17 London.
- SILLEN L.G. et MARTELL A.E. - 1971 - Stability constants of metal ions complexes. Chemical Society Special Publication N° 25, London.
- SLAVIN W. - 1980 - The determination of trace metals in seawater. Atomic Spectroscopy, 1(3), 66-71.
- SLAVIN W., MYERS A. et MANNING D.C. - 1980a - Reduction of temperature variation in the atomic absorption graphite furnace. Anal. Chim. Acta, 117, 267-273.
- SLAVIN W. et MANNING D.C. - 1980b - The L'vov platform for furnace atomic absorption analysis. Spectrochimica Acta, 35B(11-12), 701-714.
- SLAVIN W., MANNING D.C. et CARNRICK G.R. - 1981 - The stabilized temperature platform furnace. Atomic Spectroscopy, 21(5), 137-145.
- SLAVIN W. et MANNING D.C. - 1982 - The graphite probe constant temperature furnace. Spectrochimica Acta, 37B, (11), 955-964.
- SLOWEY J.F. et HOOD D.W. - 1971 - Copper manganese and zinc concentrations in Gulf of Mexico waters. Geochim. Cosmochim. Acta, 35, 121-138.
- SMITH R.G.Jr - 1974 - Improved ion-exchange technique for the concentration of manganese from sea-water. Anal. Chem., 46, (4), 607-608.
- SNYDER L.R. - 1980 - Continuous flow analysis: present and future. Anal. Chim. Acta, 114, 3-18.
- SOCIETE METROHM - 1980 - Détermination voltampérométrique inverse du fer et du manganèse dans l'eau. Application Bulletin, N° 123 f, 6pp.
- SPENCER D.W. et BREWER P.G. - 1971 - Vertical advection diffusion and redox potentials as controls on the distribution of manganese and other trace metals dissolved in waters of the black sea. J. Geophys. Res., 76, (24), 5877-5892.
- STATHAM P.J. - 1985 - The determination of dissolved manganese and cadmium in sea water at low nmol l⁻¹ concentrations by chelation and extraction followed by electrothermal atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta, 169, 149-159.
- STE PERKIN-ELMER - 1982 - Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry.
- STE PYE UNICAM - 1973 - SP 1900 user's manual. Pye unicom Ltd.
- STRICKLAND J.D.H. et PARSONS T.R. - 1968a - A practical handbook of seawater analysis. Fisheries Research Board of Canada, Bulletin 167, Ottawa, 311 pages.
- STRICKLAND J.D.H. et PARSONS T.R. - 1968b - Determination of manganese. Ibidem. section II.12, pp 109-113.

- STURGEON R.E., BERMAN S.S., DESAULNIERS A. et RUSSEL D.S. - 1979 - Determination of iron manganese and zinc in seawater by graphite furnace atomic absorption spectroscopy. Anal. Chem., 51 (14), 2364-2369.
- STURGEON R.E., BERMAN S.S., DESAULNIERS A. et RUSSEL D.S. - 1980 - Preconcentration of trace metals from sea-water for determination by graphite furnace atomic-absorption spectrometry. Talanta, 27, 85-94.
- STURGEON R.E., BERMAN S.S., WILLIE S.N. et DESAULNIERS J.A. - 1981 - Preconcentration of trace elements from seawater with silica-immobilized 8-hydroxyquinoline. Anal. Chem., 53, 2337-2340.
- SUGAWARA K.F., WEETALL H.H. et SCHUCKER G.D. - 1974 - Preparation, properties, and applications of 8-hydroxyquinoline immobilized chelate. Anal. Chem., 46, (4), 489-492.
- SUNDA W.G., HUNTSMAN S.A. et HARVEY G.R. - 1983 - Photoreduction of manganese oxides in seawater and its geochemical and biological implications. Nature, 301, 234-236.
- SUNG W. et MORGAN J.J. - 1981 - Oxidative removal of Mn(II) from solution catalysed by the gamma-FeOOH (lepidocrocite) surface. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 2377-2383.
- SWINNERTON J.W. et LINNENBOM V.I. - 1967 - Determination of the C-1 to C-4 hydrocarbons by gas chromatography. J. Gas. Chrom., 5, 570-573.
- TAKAMOTO S., FERNANDO G. et FREISER H. - 1965 - Structure and behavior of organic analytical reagents. Anal. Chem., 37, (10), 1249-1251.
- TAO H., MIYAZAKI A., BANSHO K. et UMEZAKI Y. - 1984 - Determination of trace levels of heavy metals in waters by extraction with ammonium tetramethylenedithiocarbamate and hexamethylenammonium hexamethylenedithiocarbamate into xylene followed by inductively-coupled plasma emission spectrometry. Anal. Chim. Acta, 156, 159-168.
- THOMPSON G. - 1983 - Hydrothermal fluxes in the ocean. In : Riley J.P. et Chester R., eds. Chemical Oceanography, Academic Press, London, vol 8, chap 47, 271-337.
- THOMPSON T.G. et WILSON T.L. - 1935 - The occurrence and determination of Mn in sea water. J. Am. Chem. Soc., 57, (2), 233-236.
- TOMINAGA M., BANSHO K. et UMESAKI Y. - 1985 - The electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead, manganese, vanadium and molybdenum in sea water with ascorbic acid to reduce matrix effects. Anal. Chim. Acta, 169, 171-177.
- TREFRY J.H. et TROCINE R.P. - 1985 - Distribution and chemistry of particles from an active vent site on the Mid Atlantic Ridge. EOS, 66, (46), 936.
- TREGUER P. et LE CORRE P. - 1975 - Manuel d'analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer. (Utilisation de l'Autoanalyser II Technicon). 2nde édition, Laboratoire d'océanographie chimique, UBO, Brest, 110 pages.
- TREMILLON B. - 1965 - Les séparations par les résines échangeuses d'ions. Monographie de chimie minérale, Gauthiers Villars, Paris, 400 pages.
- VERNON F. et ECCLES H. - 1973 - Chelating ion-exchangers containing 8-hydroxyquinoline as the functional group. Anal. Chim. Acta, 63, 403-414.

- VERNON F. et NYO K.M. - 1977 - Synthesis optimization and the properties of 8-hydroxyquinoline ion-exchange resins. Anal. Chim. Acta, 93, 203-210.
- Von DAMM K.L. - 1983 - Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21°N, East Pacific Rise and Guaymas Basin, Gulf of California. Ph. D. thesis, Woods Hole Oceanographic Institution, Massachusetts Institute of Technology. WHOI 84-3, 240 pages.
- WATER RESEARCH CENTRE - 1979 - Concentrations techniques for trace elements : a review. Technical report TR 102, 32 pages.
- WEETALL H.H. - 1971 - Enzymes immobilized on inorganic carriers. Research Development, 22, (12), 18-22.
- WEISS R.F. - 1977 - Hydrothermal manganese in the deep sea: scavenging residence time and Mn/³He relationships. Earth Planet. Sci. Lett., 37, 257-262.
- WEISZ H. et ROTHMAIER K. - 1975 - A kinetic catalytic method with repeated addition of one reactant. The determination of manganese, iodide, urease and cadmium. Anal. Chim. Acta, 80, 351-359.
- WELHAN J.A. et CRAIG H. - 1979 - Methane and hydrogen in East Pacific Rise hydrothermal fluids. Geophys. Res. Lett., 11, 829-831.
- WEST M.H., MOLINA J.F., YUAN C.L., DAVIS D.C. et CHAUVIN J.V. - 1979 - Determination of metals in waters and organic materials by flameless atomic absorption with a wire loop atomizer. Anal. Chem., 51 (14), 2370-2375.
- WILLIE S.N., STURGEON R.E. et BERMAN S.S. - 1983 - Comparison of 8-quinolinol-bonded polymer supports for the preconcentration of trace metals from seawater. Anal. Chim. Acta, 149, 59-66.
- WILSON D.E. - 1978 - An equilibrium model describing the influence of humic materials on the speciation of Cu²⁺, Zn²⁺, and Mn²⁺ in freshwaters. Limnol. Oceanogr., 23 (3), 499-507.
- WILSON D.E. - 1980 - Surface and complexation effects on the rate of Mn(II) oxidation in natural waters. Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 1311-1317.
- WOBRAUSCHEK P. et AIGINGER H. - 1975 - Total reflection X-ray fluorescence spectrometric determination of elements in nanogram amounts. Anal. Chem., 47, (6), 852-855.
- WOLFF E.W., LANDY M.P. et PEEL D.A. - 1981 - Preconcentration of cadmium, copper, lead and zinc in water at the 10⁻¹² g/g level by adsorption onto a tungsten wire followed by flameless atomic absorption spectroscopy. Anal. Chem., 53, 1566-1570.
- YATSIMIRSKII K.B. - 1966 - Kinetic methods of analysis. translated by Harvey P., Series in analytical chemistry, vol. 25, Bergamon Press, Oxford, 156 pp.
- YONEDA Y. et HORIUCHI T. - 1971 - Optical flats for use in X-ray spectrochemical micro-analysis. Review sci. instrum., 42, (7), 1069-1070.
- YUEN S.H. - 1958 - Determination of traces of manganese with leucomalachite green. Analyst (London), 83, 350-356.

ANNEXE : VALEURS EXPERIMENTALES

Nous présentons ici les résultats d'analyse des prélèvements hydrologiques de la mission Géocyarise : Mn, méthane, ainsi que la salinité, les silicates et l'oxygène dissous.

Les résultats de méthane ont été obtenus par J.L. Charlou, de l'Ifremer Brest. Les paramètres classiques ont été dosés à bord par des membres de l'équipe scientifique (C. Jeandel, A. Michard, D. Grimaud) ou par nous-même, au moyen de l'équipement du conteneur Ifremer-géochimie.

Pour ce qui a trait au manganèse, Mn colo désigne la teneur en manganèse déterminée à bord par colorimétrie automatisée, et Mn AAS la teneur obtenue à terre, par absorption atomique four, après concentration sur hydroxy-8 quinoléine immobilisée.

NB : La lettre A après la profondeur indique qu'il s'agit d'un prélèvement aberrant. Le critère a été la mesure des silicates et/ou de l'hélium (L. Merlivat, CEN Saclay) et/ou de l'oxygène dissous. Pour ces échantillons aberrants, la profondeur du prélèvement effectif est inconnue, et différente de la profondeur prévue, que nous faisons figurer faute de mieux. L'étoile * avant la teneur en silicates indique que la teneur de l'échantillon est compatible avec un prélèvement d'eau profonde. La présence d'une étoile est notre critère de validation du prélèvement, dans le cas d'eaux profondes. Pour les rares prélèvements de surface, l'absence de l'étoile n'implique donc pas un prélèvement défectueux.

HY 2 11° 26,95'N 103° 48,37'W (à l'axe) Sonde : 2595 mètres.

	profondeur mètres	Si μmol/kg	oxygène ml/l	salinité %.	Mn colo nmol/kg	Mn AAS nmol/kg	méthane nl/l
HY 2 6'	2066	* 152	-	-	< ld	0,5	5
HY 2 6	2165 A	144	2,03	-	< ld	0,8	12
HY 2 12	2223 A	139	2,03	-	5,4	-	10
HY 2 11	2266 A	81	2,77	-	14,4	-	-
HY 2 10	2294 A	-	1,00	-	-	1,1	45
HY 2 9	2425 A	85	0,73	-	18,2	-	64
HY 2 3	2428 A	143	2,19	-	< ld	3,9	10
HY 2 4	2486	* 153	2,41	-	< ld	2,1	8
HY 2 1	2491 A	140	2,46	-	13,5	2,7	11

HY 3 11° 29,16'N 103° 47,77'W (à l'axe) Sonde : 2635 mètres.

	profondeur mètres	Si μmol/kg	oxygène ml/l	salinité %.	Mn colo nmol/kg	Mn AAS nmol/kg	méthane nl/l
HY 3 7	189	41,5	-	34,789	30,6	2,0	-
HY 3 6'	827	103	-	34,560	< ld	1,7	6
HY 3 2	1555	123	-	34,586	6,4	1,1	10
HY 3 6	2026	* 161	-	34,673	< ld	1,7	8
HY 3 12	2260 A	99,3	0,95	34,566	3,6	1,4	-
HY 3 11	2418 A	95,7	0,85	34,630	32,7	4,0	60
HY 3 10	2447	-	-	-	-	-	-
HY 3 9	2501 A	67	0,87	34,660	27,3	2,5	45
HY 3 3	2531	* 153	2,35	34,657	14,5	11,8	12
HY 3 4	2582	* 157	2,47	34,670	12,7	14,1	10
HY 3 1	2593	* 153	2,83	34,666	6,4	14,0	15

HY 4 12° 53,33'N 103° 57,76'W (Site Nord, à l'axe) Sonde : 2650 mètres.

	profondeur mètres	Si µmol/kg	oxygène ml/l	salinité %.	Mn colo nmol/kg	Mn AAS nmol/kg	méthane nl/l
HY 4 7	961	82,5	0,28	34,549	< ld	0,6	5
HY 4 6'	1349	130	0,78	34,576	< ld	1,0	5
HY 4 2	1864	154,5	1,87	-	< ld	2,4	5
HY 4 6	2207	* 164,5	2,35	34,653	< ld	1,0	5
HY 4 11	2365 A	43,5	0,44	34,729	54,5	1,8	68
HY 4 1	2478	* 169	2,60	34,664	< ld	2,9	12
HY 4 4	2517 A	139,8	2,17	34,627	3,6	2,9	40
HY 4 9	2550 A	110,5	0,48	34,564	5,4	1,8	52
HY 4 10	2570 A	76	0,19	34,589	70,9	2,5	60
HY 4 12	2585 A	116	0,89	34,597	10,9	1,5	30
HY 4 3	2597 A	148,5	2,50	34,644	3,6	2,8	12

HY 5 12° 50,86'N 103° 57,15'W (site Sud, à l'axe) Sonde : 2605 mètres.

	profondeur mètres	Si µmol/kg	oxygène ml/l	salinité %.	Mn colo nmol/kg	Mn AAS nmol/kg	méthane nl/l
HY 5 11	567	64	0,21	34,562	96,4	5,3	88
HY 5 3	1064	101,5	0,49	34,542	< ld	1,2	16
HY 5 2	1663	120,5	1,09	34,589	< ld	0,9	5
HY 5 6	2077	* 160,5	2,29	34,650	< ld	6,2	26
HY 5 7	2273	* 159,5	2,27	34,652	< ld	2,3	11
HY 5 1	2417 A	106	0,38	34,555	< ld	0,9	35
HY 5 4	2456 A	100,5	0,43	34,560	< ld	1,2	5
HY 5 9	2500 A	102	0,37	34,554	< ld	1,7	30
HY 5 10	2529 A	111	0,53	34,565	< ld	1,7	38
HY 5 12	2549 A	52	0,55	34,579	29,1	2,6	80
HY 5 6'	2564	-	-	-	-	-	-

HY 6 12° 50,61'N 104° 02,91'W (Site Sud, 6 milles à l'W de l'axe) Sonde : 2812 m

	profondeur mètres	Si µmol/kg	oxygène ml/l	salinité %.	Mn colo nmol/kg	Mn AAS nmol/kg	méthane nl/l
HY 6 11	1141	108,5	0,56	34,559	< ld	1,2	4
HY 6 3	1696	139	1,63	34,615	< ld	1,1	4
HY 6 6	2108	153	2,31	34,647	< ld	3,3	3
HY 6 7	2269	160,5	2,42	34,651	< ld	2,0	3
HY 6 1	2327	* 162,5	2,45	34,656	< ld	2,1	3
HY 6 4	2387	* 162,5	2,50	34,657	< ld	2,4	6
HY 6 9	2456 A	52,5	0,29	34,668	20,0	2,0	58
HY 6 10	2519 A	141	1,79	34,621	< ld	1,5	8
HY 6 12	2582 A	123	1,34	34,607	< ld	1,9	38
HY 6 6'	2768	* 162	2,67	34,666	3,7	4,5	22

HY 7 12° 3,88'N 104° 07,21'W (site Nord, 5 milles à l'W de l'axe) Sonde : 2921 m

	profondeur mètres	Si µmol/kg	oxygène ml/l	salinité %.	Mn colo nmol/kg	Mn AAS nmol/kg	méthane nl/l
HY 7 1	2103	* 149	2,29	34,652	-	1,1	4
HY 7 7	2209	-	2,40	-	-	1,5	6
HY 7 3	2276	145	2,41	34,650	-	1,7	6
HY 7 2	2339	-	2,18	-	-	-	6
HY 7 6	2395 A	80	0,62	34,602	-	1,8	56
HY 7 9	2434 A	70	0,52	34,652	-	1,4	52
HY 7 4	2475	* 150	2,53	34,662	-	2,6	10
HY 7 6'	2513	* 150	2,56	34,666	-	2,8	6
HY 7 10	2556 A	140	1,90	34,635	-	1,6	6
HY 7 11	2604	* 150	2,65	34,666	-	2,4	5
HY 7 12	2770 A	128	1,71	34,626	-	1,7	11

HDH 3 : PALANQUEE DYNAMIQUE HORIZONTALE SUR LE SITE "CHAINETTE"

bouteille	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Si µmol/kg	128	150	155	156	153	134	129	116	59	33
Mn AAS nmol/kg	0,7	3,3	4,3	2,4	0,7	1,4	1,3	1,0	0,6	2,1

HDH 4 : PALANQUEE DYNAMIQUE HORIZONTALE SUR LE SITE DE L'OVERLAPPING RIFT

bouteille	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Si µmol/kg	16,5	57	158,5	159,5	159,5	159	154	146	135	123

ORION 1H (dépression de Steiguer, 2 milles au N du rift) Profondeur 2850 m

2° 40,20'N 95° 25,02'W	profondeur mètres	Mn à bord nmol/kg	Mn à terre nmol/kg	méthane nl/l
ORION 1H 7	2550	< 18	1,1	8
ORION 1H 6	2650	< 18	1,3	8
ORION 1H 4	2750	< 18	0,7	23
ORION 1H 2	2800	< 18	1,5	8

ORION 2H (dépression de Steiguer, axe du rift) Profondeur 3152 mètres

2° 38,71'N 95° 15,69'W	profondeur mètres	Mn à bord nmol/kg	Mn à terre nmol/kg	méthane nl/l
ORION 2H 8	2750	< 18	0,7	13
ORION 2H 7	2850	< 18	1,5	6
ORION 2H 6	2950	< 18	0,5	7
ORION 2H 5	3000	< 18	1,6	8
ORION 2H 4	3050	< 18	2,0	13
ORION 2H 3	3070	< 18	1,1	23
ORION 2H 2	3100	< 18	0,7	26
ORION 2H 1	3120	< 18	1,8	8

ORION 3H (dépression de Steiguer, 7 milles au N du rift) Profondeur 2840 m

2° 43,96'N 95° 10,94'W	profondeur mètres	Mn à bord nmol/kg	Mn à terre nmol/kg	méthane nl/l
ORION 3H 8	2440	< 18	0,4	19
ORION 3H 7	2540	< 18	0,5	4
ORION 3H 6	2640	< 18	0,5	7
ORION 3H 4	2740	< 18	0,5	8
ORION 3H 2	2790	< 18	0,2	8
ORION 3H 1	2810	< 18	0,4	8

ORION 4H (dépression de Steiguer, axe du rift) Profondeur 2840 mètres

2° 37,63'N 95° 05,16'W	profondeur mètres	Mn à bord nmol/kg	Mn à terre nmol/kg	méthane nl/l
ORION 4H 7	2520	< 18	3,6	10
ORION 4H 6	2660	< 18	0,9	9
ORION 4H 5	2670	< 18	0,4	25
ORION 4H 4	2720	< 18	0,7	10
ORION 4H 3	2740	< 18	2,0	13
ORION 4H 2	2770	< 18	1,8	8
ORION 4H 1	2790	< 18	1,1	9

ORION 5H (axe du rift) Profondeur 2620 mètres

2° 37,57'N 95° 54,07'W	profondeur mètres	Mn à bord nmol/kg	Mn à terre nmol/kg	méthane nl/l
ORION 5H 5	2470	< 9	1,8	-
ORION 5H 4	2520	< 9	1,5	13
ORION 5H 3	2540	< 9	3,6	10
ORION 5H 1	2590	14	1,1	13

SO 26 - 146 MS+H (à l'axe) Profondeur 2660 mètres

10° 28,08'S 110° 15,02'W	profondeur mètres	Mn à bord nmol/kg	Mn à terre nmol/kg	méthane nl/l
SO 26 - 146 MS+H 10	1180	< 18	0,7	7
SO 26 - 146 MS+H 9	1430	< 18	0,7	9
SO 26 - 146 MS+H 6	1530	< 18	0,7	11
SO 26 - 146 MS+H 3	1580	< 18	0,4	14

SO 26 - 19 MS+H (13°N site Nord) Profondeur 2599 mètres

12° 50,24'N 103° 56,99'W	profondeur mètres	Mn à bord nmol/kg	Mn à terre nmol/kg	méthane nl/l
SO 26 - 19 MS+H 8	50	< 18	0,9	11
SO 26 - 19 MS+H 4	80	< 18	0,4	26
SO 26 - 19 MS+H 7	100	< 18	1,5	35
SO 26 - 19 MS+H 6	140	< 18	2,4	39
SO 26 - 19 MS+H 5	170	< 18	0,4	29
SO 26 - 19 MS+H 3	180	< 18	20,7 (?)	27
SO 26 - 19 MS+H 2	200	< 18	0,4	26

SO 26 - 22 MS+H (14°N à l'axe) Profondeur 2759 mètres

14° 19,72'N 104° 15,31'W	profondeur mètres	Mn à bord nmol/kg	Mn à terre nmol/kg	méthane nl/l
SO 26 - 22 MS+H 8	1110	< 18	2,0	12
SO 26 - 22 MS+H 7	1210	< 18	2,5	10
SO 26 - 22 MS+H 5	1290	< 18	0,5	-
SO 26 - 22 MS+H 6	1310	< 18	0,9	7
SO 26 - 22 MS+H 3	1320	< 18	2,4	8
SO 26 - 22 MS+H 4	1340	< 18	2,5	-
SO 26 - 22 MS+H 2	1350	< 18	0,7	14
SO 26 - 22 MS+H 1	1370	< 18	1,1	11

SO 26 - 27 MS+H (13°N site Sud) Profondeur 2594 mètres

12° 48,09'N 103° 56,48'W	profondeur mètres	Mn à bord nmol/kg	Mn à terre nmol/kg	méthane nl/l
SO 26 - 27 MS+H 8	50	< 18	0,5	11
SO 26 - 27 MS+H 4	80	< 18	0,5	10
SO 26 - 27 MS+H 7	1550	< 18	0,5	7
SO 26 - 27 MS+H 6	1680	< 18	0,4	-
SO 26 - 27 MS+H 5	1730	< 18	1,8	30
SO 26 - 27 MS+H 3	1790	< 18	1,6	-
SO 26 - 27 MS+H 2	1810	< 18	0,5	65

S026 154 MS+H (à l'axe) Profondeur 2655 mètres

10° 35,95'S 110° 16,94'W	profondeur mètres	Mn à bord nmol/kg	Mn à terre nmol/kg	méthane nl/l
SO 26 - 154 MS+H 10	2158	< 18	0,5	5
SO 26 - 154 MS+H 7	2508	< 18	0,9	7
SO 26 - 154 MS+H 3	2558	< 18	4,4	18
SO 26 - 154 MS+H 2	2618	< 18	8,5	21
SO 26 - 154 MS+H 6	2638	< 18	0,9	20

SO 26 - 158 MS+H (5 milles à l'ouest de l'axe) Profondeur 3108 mètres

15° 18,06'N 112° 56,90'W	profondeur mètres	Mn à bord nmol/kg	Mn à terre nmol/kg	méthane nl/l
SO 26 - 158 MS+H 10	1322	< 18	0,9	8
SO 26 - 158 MS+H 9	1822	< 18	0,4	7
SO 26 - 158 MS+H 7	2122	< 18	0,5	4

SO 26 - 159 MS+H (5 milles à l'ouest de l'axe) Profondeur 3103 mètres

15° 14,23'S 113° 03,71'W	profondeur mètres	Mn à bord nmol/kg	Mn à terre nmol/kg	méthane nl/l
SO 26 - 159 MS+H 2	2300	< 18	0,5	3
SO 26 - 159 MS+H 9	2500	< 18	0,5	3
SO 26 - 159 MS+H 7	2700	< 18	0,9	3
SO 26 - 159 MS+H 10	2900	< 18	2,4	4

SO 26 - 169 MS+H (10 milles à l'ouest de l'axe) Profondeur 3005 m

17° 54,45'S 113° 20,59'W	profondeur mètres	Mn à bord nmol/kg	Mn à terre nmol/kg	méthane nl/l
SO 26 - 169 MS+H 10	1592	< 18 +	0,7	-
SO 26 - 169 MS+H 9	1892	24 +	3,9	-
SO 26 - 169 MS+H 7	2192	18 +	2,0	6
SO 26 - 169 MS+H 3	2392	< 18 +	4,0	6
SO 26 - 169 MS+H 2	2592	41 +	39,1	34

SO 26 - 195 MS+H (bassin de zone de fracture) Profondeur 2620 mètres

20° 47,47'S 114° 19,63'W	profondeur mètres	Mn à bord nmol/kg	Mn à terre nmol/kg	méthane nl/l
SO 26 - 195 MS+H 10	2714	< 18 +	2,9	18
SO 26 - 195 MS+H 9	2914	< 18 +	2,0	12
SO 26 - 195 MS+H 7	3214	< 18 +	1,8	7
SO 26 - 195 MS+H 3	3414	< 18 +	2,0	10
SO 26 - 195 MS+H 2	3509	< 18 +	3,3	8

MR83/5 HC 1 (dépression Nereus) Profondeur 1778 m

23° 03,60'N 37° 19,22'E	profondeur mètres	Mn AAS nmol/kg	méthane nl/l
MR83/5 HC 1 5	940	1,0	17
MR83/5 HC 1 2	1626	1,9	25
MR83/5 HC 1 1	1755	3,3	25
MR83/5 HC 1 9	1789	8,5	22
MR83/5 HC 1 SFC	1797	2,3	25

MR83/19 HC 2 (dépression Nereus) Profondeur 2081 m

23° 15,60'N 37° 10,13'E	profondeur mètres	Mn AAS nmol/kg	méthane nl/l
MR83/19 HC 2 5	1162	2,4	15
MR83/19 HC 2 2	1884	6,8	27
MR83/19 HC 2 1	2020	13,1	30
MR83/19 HC 2 9	2056	4,2	28
MR83/19 HC 2 12	2060	3,8	27
MR83/19 HC 2 SFC	2064	2,6	39

MR83/25 HC 3 (dépression Nereus) Profondeur 2155 m

23° 10,86'N 37° 10,42'E	profondeur mètres	Mn AAS nmol/kg	méthane nl/l
MR83/25 HC 3 SFC	1214	1,1	24
MR83/25 HC 3 4	1684	3,2	40
MR83/25 HC 3 6	2060	7,3	175
MR83/25 HC 3 3	2108	4,8	47
MR83/25 HC 3 1	2127	-	23
MR83/25 HC 3 2	2146	3,3	25
MR83/25 HC 3 12	2150	8,3	25

MR83/30 HC 4 (dépression Nereus) Profondeur 2291 m

23° 08,60'N 37° 16,33'E	profondeur mètres	Mn AAS nmol/kg	méthane nl/l
MR83/30 HC 4 12	1322	2,1	39
MR83/30 HC 4 6	2088	2,4	35
MR83/30 HC 4 1	2231	5,1	40
MR83/30 HC 4 5	2250	11,2	50
MR83/30 HC 4 2	2269	8,3	35
MR83/30 HC 4 SFC	2274	6,2	35
MR83/30 HC 4 9	2278	2,8	35

MR83/33 HC 5 (dépression Nereus) Profondeur 2373 m

23° 11,50'N 37° 15,50'E	profondeur mètres	Mn AAS nmol/kg	méthane nl/l
MR83/33 HC 5 9	1395	2,8	20
MR83/33 HC 5 3	1875	4,2	47
MR83/33 HC 5 6	2163	6,6	32
MR83/33 HC 5 1	2307	19,5	32
MR83/33 HC 5 5	2326	17,8	27
MR83/33 HC 5 2	2345	38,5	-
MR83/33 HC 5 12	2350	>400	120
MR83/33 HC 5 SFC	2354	>400	1050

MR83/51 HC 6 (dépression Oceanographer) Profondeur 2081 m

26° 40,56'N 34° 57,02'E	profondeur mètres	Mn AAS nmol/kg	méthane nl/l
MR83/51 HC 6 6	1161	1,8	34
MR83/51 HC 6 5	1208	1,5	34
MR83/51 HC 6 2	1227	1,3	34
MR83/51 HC 6 9	1247	1,4	35
MR83/51 HC 6 SFC	1251	1,9	35
MR83/51 HC 6 12	1255	2,8	40

MD 34 A 1 5200 m

27° 05,3' S 57° 01,7' E	profondeur mètres	manganèse nmol/kg
MD34 A 1.1	20	3,7
MD34 A 1.2	90	16,1 (?)
MD34 A 1.3	240	2,5
MD34 A 1.4	440	9,5
MD34 A 1.5	690	10,6 (?)
MD34 A 1.6	940	1,5
MD34 A 1.7	1440	1,6
MD34 A 1.8	1940	1,1
MD34 A 1.9	2940	1,1

MD 34 H 1 4060 m

31° 41,96' S 57° 49,12' E	profondeur mètres	manganèse nmol/kg
MD34 H 1.1	3800	1,2
MD34 H 1.2	3850	5,0
MD34 H 1.3	3900	0,9
MD34 H 1.4	3950	0,4
MD34 H 1.5	4000	1,2
MD34 H 1.6	4050	1,5

MD 34 H 4 3580 m

40° 59,21' S 43° 43,16' E	profondeur mètres	manganèse nmol/kg
MD34 H 4.1	3340	1,2
MD34 H 4.2	3415	1,3
MD34 H 4.3	3480	1,4
MD34 H 4.4	3570	1,3
MD34 H 4.5	3580	0,8

MD 34 H 6 1905 m

44° 52,67' S 36° 15,61' E	profondeur mètres	manganèse nmol/kg
MD34 H 6.1	1655	1,2
MD34 H 6.2	1705	7,1
MD34 H 6.3	1755	5,6
MD34 H 6.4	1805	1,3
MD34 H 6.5	1855	2,4
MD34 H 6.6	1895	2,2

MD 34 H 7 2212 m

39° 12,40' S 78° 14,95' E	profondeur mètres	manganèse nmol/kg
MD34 H 7.1	1960	2,1
MD34 H 7.2	2010	2,7
MD34 H 7.3	2060	16,8 (?)
MD34 H 7.4	2110	1,4
MD34 H 7.5	2160	1,6
MD34 H 7.6	2200	2,4

ABSTRACT

Assessing the hydrothermal activity of a ridge portion through conventional "hydrocast" sampling requires several well-positioned hydrocasts. These discrete, static samplings are time consuming.

A new kind of sampler has been developed at Ifremer-Brest. This sampler, of a dynamic type, continuously pumps out, by a slow-filling syringe-type device, samples from the surrounding water. The sampler may be towed above sea floor, alone or together with a conventional deep-tow equipment (horizontal sampling). It may be operated, with no material link to the ship as a go-down go-up "free sampler" (vertical sampling).

A fast, sensitive analytical method that can process the high number of samples obtained by the new device proved necessary. We developed an automated method for the quantification of manganese in seawater on a continuous flow analyser. The method was derived from the leucomalachite green method described by Strickland et al.. The analysis of one sample requires less than 15 minutes, the rate of processing is 20 samples per hour, with a detection limit below 2 nmol/kg. Manganese can be detected as soon as the manganese concentration in the plume exceeds deep sea concentration by an order of magnitude. Deep sea concentrations remain out of reach.

The method has been tested on board research vessels and used as an aid to prospection. It is suitable for use at sea in a clean environment. Many elements interfere with colour development. The use of the method shall, thus, be limited to water layers that are spatially homogeneous. This is the case of the deep water ridge environment (below 1500 m) where plumes are prospected. On deep water samples the automated method used on board showed reasonably good agreement with delayed, on-shore analysis by atomic absorption.

Owing to its degree of automation and its ability to process many samples, the method we developed appears suited to the systematic on-board analysis of seawater in hydrothermal prospection.

RESUME

— Apprécier l'activité hydrothermale d'une portion de dorsale à l'aide d'un prélèvement hydrologique classique, par palanquée, oblige à effectuer plusieurs palanquées bien positionnées. La multiplication des prélèvements statiques discrets consomme du temps bateau. —

Un nouveau type de préleveur a été développé à l'Ifremer-Brest. Ce préleveur, de type dynamique, échantillonne en continu, par un système de seringue à remplissage progressif, la masse d'eau dans laquelle il se déplace. L'échantillon obtenu est une moyenne des eaux traversées durant le trait de prélèvement. L'engin peut être trainé par un navire à faible distance du fond (trait horizontal) ou être mis en oeuvre, de manière autonome, en préleveur libre yo-yo (trait vertical).

Une méthode d'analyse pouvant traiter rapidement, avec une sensibilité suffisante, le nombre élevé d'échantillons fournis par ce préleveur est alors nécessaire. Nous avons développé une méthode d'analyse automatique du manganèse en eau de mer sur chaîne à flux continu, il s'agit d'une automatisation de la méthode au leuco vert malachite décrite par Strickland et al.. La durée d'une analyse est inférieure à 15 minutes, et la cadence analytique est de 20 échantillons à l'heure, pour une limite de détection meilleure que 2 nmol/kg. La méthode permet la détection d'anomalies hydrothermales dès que la teneur en manganèse dépasse d'un ordre de grandeur la teneur océanique de fond. Les teneurs de fond restent hors de portée de la méthode.

La méthode a été employée à bord de navires océanographiques lors de campagnes de prospection. Elle est apparue apte au travail à la mer dans un environnement de propreté contrôlée. Du fait de l'interférence de nombreux éléments dans la cinétique d'apparition de coloration, son emploi doit être réservé aux masses d'eau homogènes, ce qui est le cas des eaux profondes (profondeur > 1500 m) dans lesquelles nous prospectons les panaches hydrothermaux. Pour des échantillons prélevés dans ces conditions, les résultats obtenus à bord par la méthode automatisée et à terre, en différé, par absorption atomique sont raisonnablement comparables.

La méthode développée se prête, par son automatisation et sa capacité analytique, à une analyse embarquée systématique du manganèse en eau de mer, dans la détection de l'hydrothermalisme océanique.