

Caroline Comby

Promotion 2017-2018

Licence 3^{ème} année

Mémoire de stage en laboratoire de recherche

Date : du 06 février 2018 au 06 mai 2018

ANALYSE DU BARYUM DISSOUS DANS LA ZONE MESOPELAGIQUE EN MER MEDITERRANEE



Secteur d'activité : Océanographie ; chimie analytique ; analyses environnementales

Stéphanie Jacquet

Laboratoire de recherche de l'Institut Méditerranéen d'Océanologie

Aix-Marseille Université

Bâtiment Méditerranée

Campus de Luminy

163 Avenue de Luminy

13288 MARSEILLE

France

Mobile : 04 86 09 06 00

Courriel : stephanie.jacquet@mio.osupytheas.fr



Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Stéphanie Jacquet, mon maître de stage, et Aurélie Dufour, encadrante, qui m'ont accompagné durant toute la période de mon stage. Elles m'auront accordé une partie de leur temps et apporté de nombreux conseils judicieux dans la phase d'interprétation des résultats obtenus.

D'autre part, je remercie particulièrement Stéphanie Jacquet pour m'avoir permis de réaliser mon stage au sein du MIO.

Je tiens aussi à remercier Paul Layoun, stagiaire Master 2, pour ses explications et interventions régulières.

Enfin, je remercie l'ensemble des stagiaires pour leur ouverture à la communication et les nombreux échanges que nous avons pu avoir.

Liste des sigles et abréviations

Ba : Baryum (élément chimique)

Ba-D : Baryum dissous

Ba-P : Baryum particulaire

CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique

CO₂ : Dioxyde de carbone

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

IRD : Institut de Recherche pour le Développement

IRPHE : Institut de Recherche sur les Phénomènes Hors-Equilibre

LIW : Levantine Intermediate Water

LMBEC : Laboratoire Microbiologie et Biotechnologies des Environnements Chauds

LSEET : Laboratoire de Sondages Electromagnétiques de l'Environnement Terrestre

MIO : Mediterranean Institute of Oceanography

O₂ : Dioxygène

POC : Particulate Organic Carbon (anglais pour carbone organique particulaire)

ppb : parti par billion, unité utilisée en géochimie analytique et correspondant au $\mu\text{g.L}^{-1}$

Glossaire

Advection : correspond au déplacement horizontal d'une masse fluide (par opposition à la convection).

Baryum : il s'agit d'un élément chimique naturellement présent dans l'environnement, de symbole Ba, de numéro atomique 56 et de masse atomique $137.32 \text{ g.mol}^{-1}$.

Chromatographie : méthode d'analyse qui repose sur une suite d'échanges entre phase stationnaire et phase mobile durant la migration des composés présents dans l'échantillon analysé.

Convection : correspond au déplacement vertical d'une masse fluide (par opposition à l'advection).

Domaine mésopélagique : correspond à la zone située entre 100 et 1000 mètres de profondeur, photosynthèse impossible malgré la présence d'une lumière résiduelle. Zone dans laquelle l'essentiel du carbone organique particulaire est reminéralisé.

Isotope : terme regroupant les noyaux atomiques d'un même élément, possédant un nombre différent de neutrons mais ayant le même nombre de protons et d'électrons, ce qui implique des propriétés chimiques identiques pour l'ensemble des isotopes de l'élément chimique.

Spectrométrie de masse : méthode d'analyse qui repose sur la détermination des masses des composés présents dans l'échantillon analysé par détermination du rapport m/z et des fragments obtenus par ionisation des molécules du composé.

Zone photique : correspond à la zone de pénétration de la lumière dans l'océan permettant la réalisation de la photosynthèse, généralement située dans les 100 à 200 premiers mètres de la colonne d'eau.

Table des matières

Introduction	1
I- Cadre de l'étude.....	3
1. Le laboratoire MIO.....	3
2. Contexte et objectifs	4
3. Généralités sur le couplage spectrométrie de masse – plasma induit.....	5
II- Matériels et méthodes	6
1. Matériel utilisé	7
2. Méthodes.....	8
2.1. Principe de la dilution isotopique.....	8
2.2. Calcul de la concentration en baryum	9
2.3. Principe de la surveillance de l'appareillage.....	10
III- Résultats des analyses.....	11
1. Résultats de la surveillance sur l'appareillage	11
1.1. Biais de masse.....	11
1.2. SLRS 5.....	12
2. Construction des profils verticaux.....	13
2.1. Découpe de la zone d'étude.....	13
2.2. Profils verticaux	14
3. Discussion.....	16
3.1. Profil général.....	16
3.2. Anomalies positives et négatives au profil théorique	16
Conclusion	21
Bibliographie.....	22
Annexes.....	I

Table des figures

Figure 1 : Cartographie de la répartition des stations de prélèvements pour la campagne PEACETIME (2017).....	4
Figure 2 : Schéma représentant le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse ...	6
Figure 3 : Schéma résumant le principe de la dilution isotopique pour les isotopes naturels de baryum 138 et 135.....	9
Figure 4 : Suivi du biais de masse pour l'ensemble des analyses réalisées sur nos échantillons	11
Figure 5 : Suivi du standard de référence pour l'ensemble des analyses réalisées sur nos échantillons.....	12
Figure 6 : Découpage de la zone d'étude en mer Méditerranée	13
Figure 7 : Profils verticaux donnant la concentration en baryum dissous en nM pour l'ensemble des stations échantillonnées en mer Méditerranée	15
Figure 8 : Exemple d'anomalie positive pour la station "Ion" à 1000 m de profondeur	18
Figure 9 : Exemple d'anomalie négative pour la station "09" à 50 m de profondeur.....	19
Figure 10 : Exemple d'anomalie négative pour la station "08" à 1500 m de profondeur.....	20

Table des tableaux

Tableau 1 : Liste et description des équipements utilisés	7
---	---

Table des annexes

Annexe I : Protocole Baryum dissous - Element XR, Méthode de dilution isotopique.....	I
Annexe II : Evolution de la concentration en Ba-D (en nM) pour chaque station échantillonnée.....	II

Introduction

De nos jours, les émissions atmosphériques de dioxyde de carbone (CO₂) constituent un enjeu à la fois écologique, sanitaire et économique de grande importance. Cette pression grandissante sur l'environnement entraîne des perturbations majeures, à une échelle mondiale, sur le fonctionnement des différents milieux et organismes, ainsi que sur le climat (Hoegh-Guldberg and Bruno 2010). Il est donc devenu nécessaire d'étudier les systèmes à l'origine du piégeage de ce carbone atmosphérique.

Récemment, il a été démontré le rôle majeur de l'océan, considéré comme véritable « puit de carbone ». En effet, nous savons aujourd'hui que l'océan capte et stocke près de 30 % des émissions de CO₂ d'origines anthropique (Popova *et al.* 2000 ; Volk and Hoffert 2013). Il contribue ainsi à réduire l'impact de ces gaz à effet de serre par deux processus simultanés :

- L'un physique : dissolution du gaz carbonique à l'interface océan/atmosphère ;
- L'autre biologique : réalisation de la photosynthèse, par le phytoplancton présent dans la zone photique^{*1} de l'océan, aboutissant à la création de particules de carbone organiques.

Les nombreux problèmes environnementaux causés par la quantité de CO₂ accumulée dans l'atmosphère, nécessitent un véritable suivi de ce gaz dans l'environnement grâce à plusieurs études scientifiques menées à travers le monde, qui peuvent être directes (suivi du CO₂) comme indirectes (suivi d'indicateurs ou de traceurs).

Parmi ces études, nous pouvons citer la campagne PEACETIME, qui a pour objectif de fournir une description des échanges chimiques, naturels ou d'origine anthropiques, à l'interface océan/atmosphère ; ainsi que des indications sur les impacts du changement climatique et de la pression anthropique sur la biodiversité et les écosystèmes de la mer Méditerranée (page d'accueil du site web de la campagne océanographique « <http://peacetime-project.org/> »). Par ailleurs, cette campagne a combiné des observations in-situ avec des échantillonnages permettant de caractériser les propriétés chimiques, biologiques, physiques ou encore optiques des domaines photique et mésopélagique* de cette mer.

Parmi les mesures chimiques effectuées sur les prélèvements, ce rapport est axé sur l'analyse du baryum* (Ba) présent dans les échantillons. Le choix du suivi de cet élément comme

¹ Toutes les annotations * font référence au glossaire présent en début de rapport.

indicateur géochimique des flux de reminéralisation de carbone organique s'explique par le comportement bio-intermédiaire du Ba (Chan *et al.* 1977 ; Jacquet *et al.* 2005). En effet, les océans sont globalement sous-saturés (Monnin *et al.* 1999 ; Jullion *et al.* 2017) en Ba biogénique (sous forme principale de cristaux de barytine : BaSO₄), mais les particules de carbone organique fournissent un micro-environnement favorable à la précipitation de barytine (Jacquet *et al.* 2016). Cet élément a donc été recherché et quantifié sous deux formes : particulaire (Ba-P) et dissoute (Ba-D).

Actuellement, les scientifiques disposent de nombreux outils, parfois couplés entre eux pour une plus grande précision dans la mesure, leur permettant de détecter les éléments chimiques dans l'environnement dont les deux principaux sont :

- La chromatographie* : cette méthode est très largement répandue dans les laboratoires ;
- La spectrométrie de masse* : méthode moins répandue car plus coûteuse du fait de son lourd appareillage.

Durant mon stage je suis intervenue sur l'analyse de la teneur en Ba-D dans des échantillons d'eau de mer prélevés en mer Méditerranée dans le cadre de la campagne PEACETIME. La méthode analytique choisie est la spectrométrie de masse haute résolution couplée à l'utilisation d'un plasma induit (HR-ICP-MS) car ces mesures nécessitent une grande précision (Klinkhammer and Chan 1990). En effet, nous savons que la teneur ordinaire en cet élément dans l'eau de mer est de l'ordre du parti par billion (Jeandel *et al.* 1996 ; Jacquet *et al.* 2004).

L'objectif principal étant de pouvoir déterminer les facteurs de contrôle de distribution du Ba-D pour les stations qui ont été échantillonnées. Et à posteriori, permettre de corrélérer ces concentrations en Ba-D à celles en Ba-P.

L'analyse de la teneur en Ba-D permettra-t-elle de déterminer spécifiquement l'évolution de ce paramètre et ses facteurs de contrôle pour les échantillons d'eau de mer étudiés ?

Dans ce rapport, est tout d'abord présenté le cadre global de l'étude, c'est-à-dire le laboratoire de recherche de l'Institut Méditerranéen d'Océanologie (MIO), le contexte dans lequel s'inscrit mon stage et la description générale de l'analyse par HR-ICP-MS. Par la suite, nous suivrons la démarche mise en place pour analyser la teneur en Ba-D dans nos échantillons, détaillant la méthode et les équipements employés. Enfin, la dernière partie de ce rapport est consacrée aux résultats obtenus ainsi qu'à leurs interprétations.

I- Cadre de l'étude

1. Le laboratoire MIO

L'Institut Méditerranéen d'Océanologie (Mediterranean Institute of Oceanography - MIO) a été créé au 1^{er} janvier 2012 au sein du campus scientifique de Luminy de l'Université d'Aix-Marseille. Initialement réparties en plusieurs unités de recherche et de services, le MIO se trouve être un regroupement du Centre d'Océanologie de Marseille, du Laboratoire de Sondages Electromagnétiques de l'Environnement Terrestre (LSEET), de l'Institut de Recherche sur les Phénomènes Hors-Equilibre (IRPHE) et du Laboratoire Microbiologie et Biotechnologies des Environnements Chauds (LMBEC).

Ce laboratoire et les recherches qui y sont menées sont sous la tutelle de deux grands centres de recherche : le CNRS et l'IRD, ainsi que de deux grandes universités : l'Université d'Aix-Marseille et l'Université du Sud Toulon-Var.

Le MIO est un pôle pour la recherche scientifique en Océanologie constitué de plus de 200 chercheurs, enseignants-chercheurs, post-doctorants et doctorants ; chacun spécialiste dans leurs disciplines scientifiques : biologie, microbiologie, écologie, chimie, géochimie, sédimentologie, mais aussi physique et mathématiques.

De façon plus spécifique, le MIO mène des études axées sur trois principales composantes :

- L'interface zone côtière / continent : lieu de forte anthropisation, contaminations industrielles et domestiques, eutrophisation des littoraux ;
- L'interface océan / atmosphère ;
- L'interface océan / sédiments ;

Ainsi, les domaines de recherche de ce laboratoire portent sur l'étude des impacts du changement global sur l'océan, ainsi que sur la réponse donnée par les écosystèmes marins et la circulation océanique aux grandes modifications environnementales.

2. Contexte et objectifs

Le suivi de traceur dans l'environnement, notamment pour la détection et la quantification de la reminéralisation du carbone atmosphérique est en plein essor. En effet, les nouvelles techniques d'analyses, de plus en plus performantes, permettent une analyse précise et rapide des échantillons qui ne peut s'effectuer sur le terrain.

Mon stage s'inscrit dans le cadre d'une campagne océanographique intitulée : « PEACETIME » et réalisée en collaboration par de nombreux organismes dont l'Institut Méditerranéen d'Océanologie de Marseille. L'objectif général de cette campagne océanographique est d'étudier l'influence des dépôts de poussières atmosphériques en Méditerranée. Plus précisément, il s'agit d'études concernant l'impact de ces dépôts sur le fonctionnement global du système marin (influence sur les cycles biogéochimiques, sur les interactions au sein des écosystèmes marins...).

Durant ce stage, nous avons évalué la concentration en baryum (Ba) dissous dans des échantillons d'eau de mer Méditerranée, prélevés sur 13 stations (Figure 1), pour des profondeurs couvrant la masse d'eau depuis la surface (premières mesures dès 5 m de profondeur) jusqu'à la limite inférieure de la zone mésopélagique (localisée entre 2 500 et 3 000 m de profondeur).

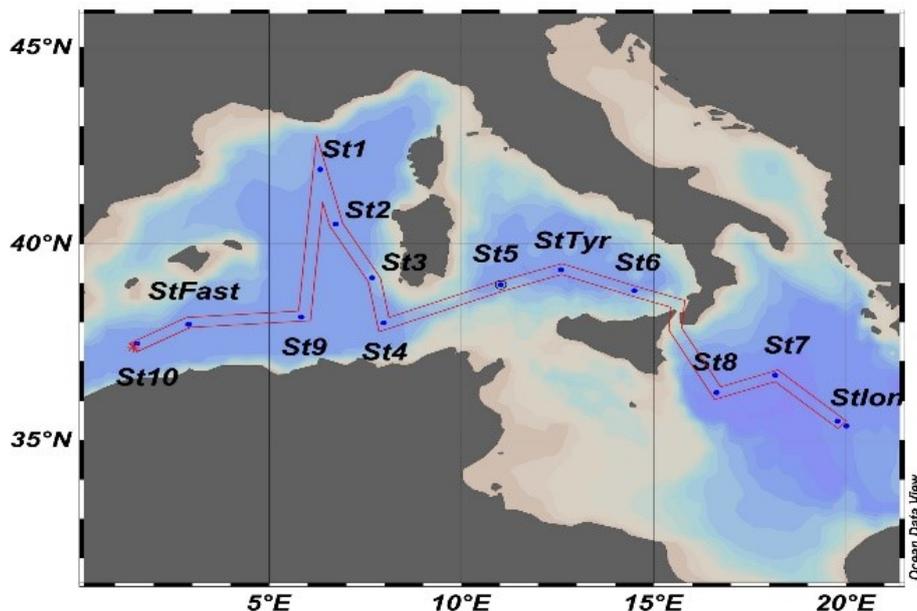


Figure 1 : Cartographie de la répartition des stations de prélèvements pour la campagne PEACETIME (2017)

Le but de cette étude est de déterminer les facteurs contrôlant la distribution du baryum dissous dans la mer Méditerranée. Par ailleurs, ceci nous permettra de construire une base de données pour le bassin Méditerranéen sur le baryum dissous (Ba-D), afin de discuter des différences de distribution dans la colonne d'eau avec celle du baryum particulaire (Ba-P) établie lors de précédentes études (Dehairs *et al.* 1987 ; Sternberg *et al.* 2008).

La détection mise au point permet de cibler spécifiquement un ou plusieurs analytes. Dans le cadre de notre étude, l'analyse consiste en une quantification des isotopes* du Ba naturellement présents dans l'environnement, à savoir : le ^{135}Ba (6,592 %), le ^{137}Ba (11,232 %) ainsi que le ^{138}Ba (71,698 %).

Dans cette étude, nous avons utilisé un spectromètre de masse haute résolution couplé à un plasma induit. Le choix de cet outil s'explique par la nature de l'analyte recherché (ici les isotopes de Ba) ainsi que par la méthode de détection préférentielle (ici spectrométrie).

3. Généralités sur le couplage spectrométrie de masse – plasma induit

La spectrométrie de masse haute résolution est une méthode d'analyse qui repose sur la détermination des masses des composés présents dans l'échantillon analysé par détermination du rapport masse (m) / charge (z) isotopique.

Les spectromètres sont des outils d'analyses constitués de quatre parties (Dawson 1976) :

- La chambre d'introduction : lieu d'introduction de l'échantillon ;
- La chambre d'ionisation : lieu d'ionisation des molécules et de fragmentation des ions, permet l'accélération des espèces chimiques formées ;
- L'analyseur : lieu de séparation des ions en fonction de leur rapport m/z ;
- Le détecteur – enregistreur : ensemble collecteur permettant la détection des ions sortants et l'affichage des données en fonction de leur abondance relative.

Ce système peut être synthétisé de la manière suivante (Figure 2) :

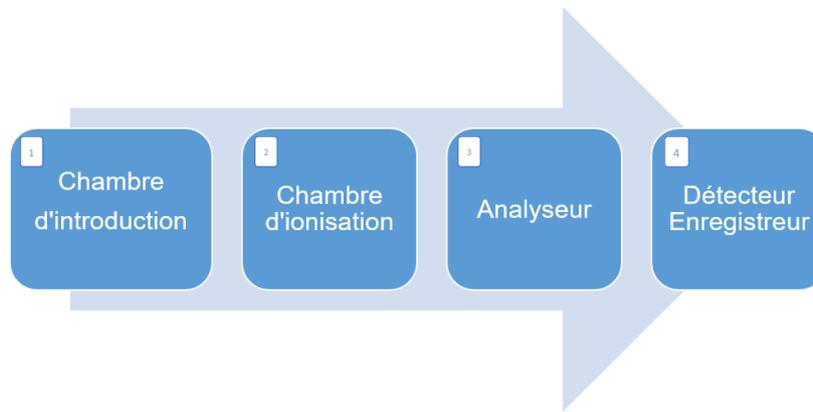


Figure 2 : Schéma représentant le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse

Cette méthode analytique nécessite un appareillage conséquent, permettant la réalisation de plusieurs étapes successives. Dans un premier temps, on introduit une très faible quantité d'échantillon à analyser via une pompe péristaltique (1). L'échantillon est immédiatement vaporisé dans un nébuliseur par production de microgouttelettes. Par la suite, l'aérosol formé est envoyé dans une torche à plasma de gaz à très haute température (2). Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé de l'Argon. Cette étape permet la vaporisation, l'atomisation et l'ionisation complète de la plupart des éléments. Enfin, les ions ou fragments ioniques sont triés par leur rapport m/z par un « filtre de masse » (3) constitué par un analyseur électromagnétique. A partir de cet instant, les ions sont séparés sous l'effet d'un champ magnétique orienté perpendiculairement à leur trajectoire entraînant leur déviation. L'ultime étape dans le fonctionnement de l'HR-ICP-MS est la détection des ions sélectionnés par mesure du nombre d'ions qui vont heurter le détecteur.

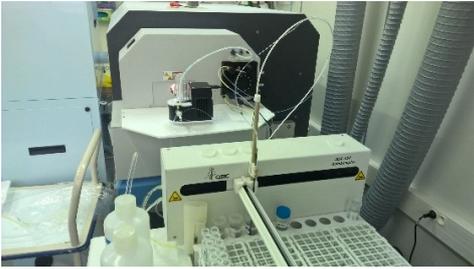
C'est donc dans l'optique de pouvoir détecter spécifiquement les isotopes naturels majoritaires de Ba que nous utilisons cet appareillage.

II- Matériels et méthodes

Dans cette partie je vais décrire le matériel et les protocoles utilisés pour la réalisation des manipulations effectuées pendant mon stage.

1. Matériel utilisé

Tableau 1 : Liste et description des équipements utilisés

<p>Spectromètre de masse couplé à un plasma induit (Ref. Thermo Scientific ELEMENT XR – High Resolution Sector Field ICP-MS)</p> <p>Permet de détecter et de quantifier les analytes recherchés pour de très faibles concentrations.</p>	 A photograph of a Thermo Scientific ELEMENT XR ICP-MS system. It is a large, complex piece of laboratory equipment with various tubes, cables, and a control panel. The main unit is white and black, and it's situated in a laboratory setting with a fume hood in the background.
<p>Balance de précision</p> <p>Utilisée pour la pesée de petites quantités.</p>	 A photograph of a precision analytical balance. It has a white top with a transparent protective cover and a digital display on the front. The weighing pan is visible inside the cover.
<p>Distributeur d'eau ultra pure déporté Q-POD ®</p> <p>Il permet d'obtenir de l'eau milli-Q ultra pure par le passage de l'eau distillée dans une colonne échangeuse d'ions.</p>	 A photograph of a Q-POD ultra-pure water dispenser. It is a white, floor-standing unit with a blue top section. It has a digital display and a control panel on the front. A white coiled tube is connected to the side.
<p>Pipettes automatiques avec leurs cônes adaptés (Ref. Pipetman Eppendorf Research plus : 100-1000 µL)</p> <p>L'ensemble permet de pipetter des volumes très précis.</p>	 Two photographs showing Eppendorf Research plus pipettes. The left image shows two pipettes, one labeled 'HR' and '1000', standing on a white stand. The right image shows a clear plastic box containing a large quantity of blue pipette tips, with the Eppendorf logo visible on the lid.

Tubes gradués (15 mL)
Permet le stockage et la conservation des échantillons.



A l'équipement s'ajoute les échantillons analysés ainsi que les solutions utilisées, lors de l'étape de dilution isotopique (protocole en Annexe I) :

- L'acide nitrique à 10 % : HNO_3 , agent permettant la dégradation des minéraux susceptibles d'être présent dans les échantillons et les tubes ;
- Le spike : étalon interne indispensable pour la mesure effectuée par l'HR-ICP-MS ;

2. Méthodes

2.1. Principe de la dilution isotopique

La dilution isotopique est basée sur la mesure de la composition isotopique d'un échantillon au regard d'un élément chimique ciblé. Cette méthode nécessite l'ajout d'un étalon interne (Freyder *et al.* 1995), couramment appelé « spike », qui est une solution enrichie en un ou plusieurs isotopes de l'élément analysé et dont la concentration est connue.

Durant nos analyses, nous avons donc ajouté à nos échantillons de composition inconnue en isotopes naturels de Ba, une quantité connue de ces isotopes par la solution enrichie (le « spike »). Le principe de cette méthode analytique est schématisé dans la Figure 3 ci-dessous.

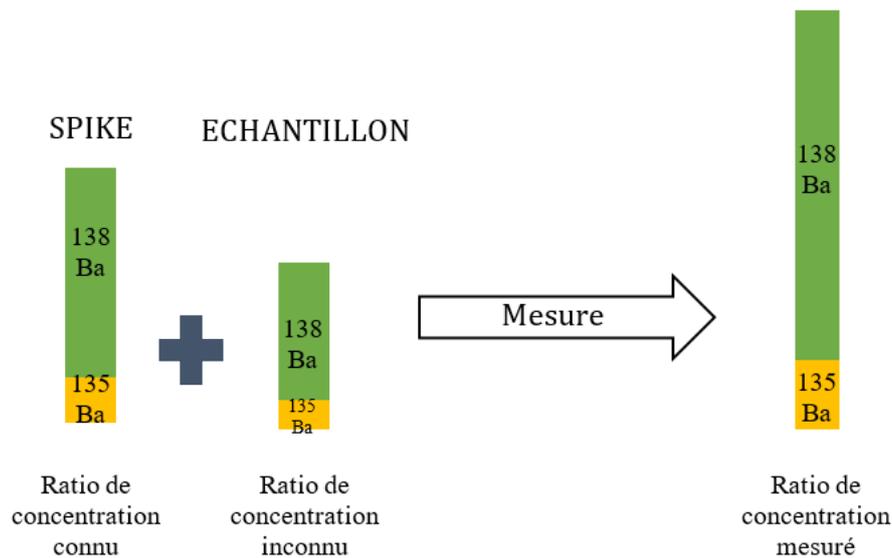


Figure 3 : Schéma résumant le principe de la dilution isotopique pour les isotopes naturels de baryum 138 et 135

Une fois la mesure réalisée, l'appareillage est calibré de façon à pouvoir déterminer à la quantité initiale de chaque isotope présent dans nos échantillons.

Rappelons que cette technique présente une précision adaptée aux faibles concentrations en baryum dissous présent dans la colonne d'eau, qui sont de l'ordre du ppb (unité utilisée en géochimie analytique et correspondant au $\mu\text{g.L}^{-1}$).

2.2. Calcul de la concentration en baryum

La concentration en baryum est évaluée en deux temps :

- Tout d'abord, l'outil analytique mesure la teneur des différents isotopes présent dans la solution analysée (échantillons dilués et étalonnés par la présence de spike).
- Par la suite, le calcul de la concentration en Ba utilise la mesure du biais de masse et la soustraction du blanc. En effet, ces deux paramètres vont permettre de corriger les éventuelles dérives dans la mesure et de s'ajuster à la valeur la plus représentative.

La complexité des calculs implique que les équations m'ont été détaillées durant le stage (communication personnelle) mais ne sont pas exposées dans ce rapport.

2.3. Principe de la surveillance de l'appareillage

La quantification des isotopes naturels de Ba est réalisée par l'HR-ICP-MS (High Resolution - Inductive Coupled Plasma – Mass Spectrometry) qui est un appareillage complexe est très sensible aux variations environnantes lors des mesures. Afin de valider les résultats obtenus pour les échantillonnages de l'ensemble des stations, nous devons évaluer les paramètres suivants :

- La stabilité des mesures : donnée par l'évaluation du biais de masse ;
- La précision des mesures : donnée par la quantification d'un standard référencé et certifié ;

Par ailleurs, il est nécessaire d'établir des valeurs de « blanc procédure », indispensables à la correction des résultats. L'analyse de l'évolution de ces blancs nous permet également de suivre le fonctionnement de l'appareillage au cours de la journée d'analyse.

Le biais de masse représente le fractionnement des isotopes analysés généré lors du passage de l'échantillon dans le plasma. Les fluctuations dans la transmission des isotopes légers par rapport aux plus lourds influent sur la quantification « vraie » en baryum. Pour cette raison on se réfère à une loi générale (modélisée par une droite théorique) reflétant la discrimination dans la transmission des analytes. Les points de mesure du biais de masse doivent être distribués uniformément et centrés sur une valeur théorique, estimée par le rapport des abondances relatives du ^{137}Ba et ^{138}Ba par rapport à celle du ^{135}Ba . Cette valeur théorique nous sert de référence dans l'évaluation de la stabilité de l'appareil lors des mesures.

Si, au cours des mesures, le biais de masse s'éloigne significativement du point théorique et de la droite de discrimination, alors ceci indique une instabilité dans la mesure de l'appareil et les valeurs mesurées pour nos échantillons ne peuvent pas être interprétées avec fiabilité.

Le SLRS-5 est le standard de référence utilisé pour nos analyses. En effet, il s'agit d'une eau de rivière dont la teneur en baryum dissous est certifiée et a été évaluée à $[\text{Ba}]_{\text{dissous}} = 14.0 \pm 0.5$ ppb. Nous utilisons ce standard au cours de nos analyses afin de suivre la précision des mesures de l'appareil. En effet, si au cours de l'analyse nous observons une incertitude sur la valeur de

référence supérieure à celle certifiée, alors ce critère est suffisant pour rejeter les données obtenues pour nos échantillons.

III- Résultats des analyses

1. Résultats de la surveillance sur l'appareillage

1.1. Biais de masse

Nous avons suivi l'évolution du biais de masse en mesurant les ratios de $^{137}\text{Ba}/^{135}\text{Ba}$ et $^{138}\text{Ba}/^{135}\text{Ba}$ présents dans nos échantillons. De plus, l'ensemble des mesures du biais de masse est réalisé simultanément à l'analyse des échantillons. Cette évolution est représentée en Figure 4 :

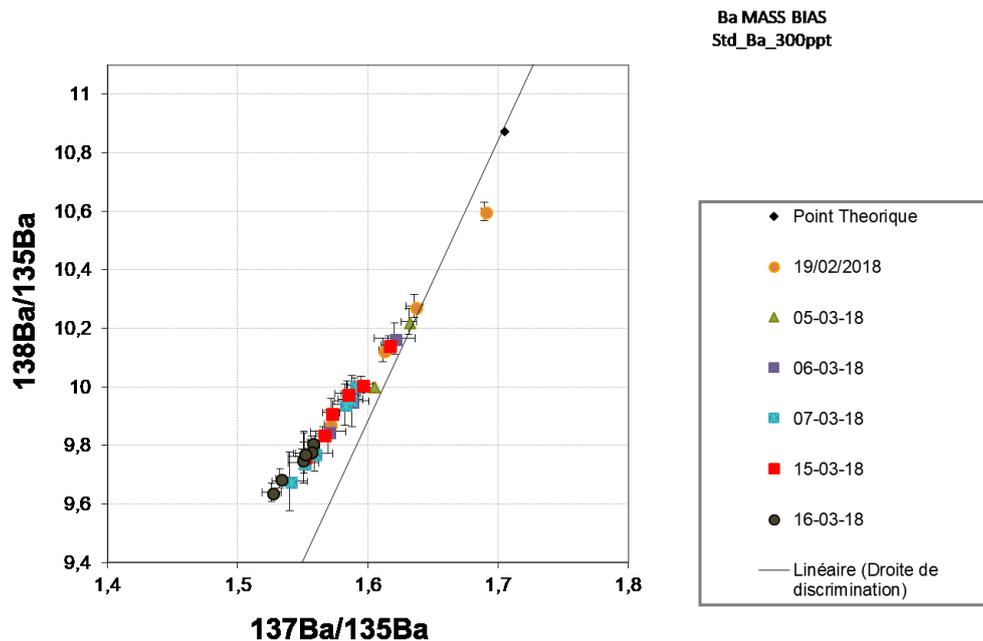


Figure 4 : Suivi du biais de masse pour l'ensemble des analyses réalisées sur nos échantillons

On observe une répartition linéaire des mesures le long de la droite de discrimination. Bien que les valeurs tendent à s'éloigner du point théorique, l'uniformité de leur répartition traduit une stabilité des mesures.

Ainsi, l'ensemble des données obtenues ont été traitées comme étant issues de mesures stables.

1.2. SLRS 5

Nous avons réalisé une succession de mesures sur notre standard de référence (SLRS-5) afin d'évaluer la précision de l'appareillage (Figure 5).

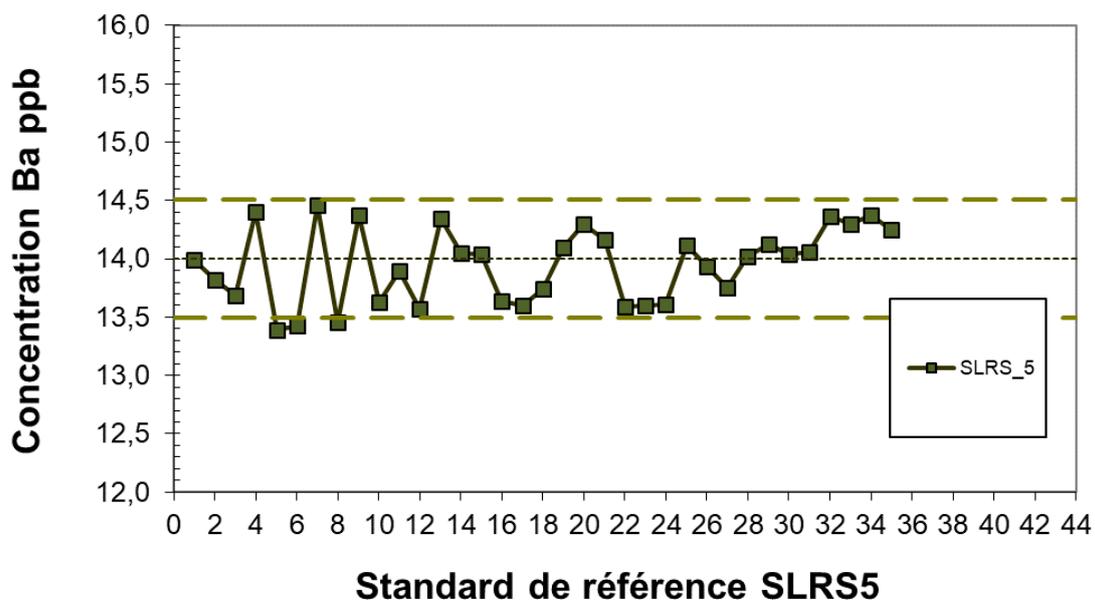


Figure 5 : Suivi du standard de référence pour l'ensemble des analyses réalisées sur nos échantillons

Nous observons que les mesures réalisées sur le standard de référence respectent la norme car les valeurs obtenues sont incluses dans l'intervalle de confiance.

Ces mesures sont fluctuantes autour de la valeur de référence et aux limites de son incertitude. Toutefois, les plus grands écarts à la valeur certifiée sont de l'ordre de ± 2 à 4% , ce qui reste acceptable.

De façon générale, les concentrations en Ba sont dans l'intervalle donné par la norme, ainsi on peut traiter le reste des données issues des mesures effectuées par l'appareillage comme étant fiables.

2. Construction des profils verticaux

2.1. Découpe de la zone d'étude

Afin de pouvoir visualiser correctement nos données, j'ai choisi de répartir les données en les regroupant selon quatre zones Figure 6 :

- Zone 1 : elle regroupe les stations situées le plus à l'ouest de la mer Méditerranée (d'appellation 10, Fast et 9) ;
- Zone 2 : elle regroupe les stations alignées le long des îles de Corse et de Sardaigne (d'appellation 1, 2, 3 et 4) ;
- Zone 3 : elle regroupe les stations situées en mer Tyrrhénienne (d'appellation 5, 6 et Tyr) ;
- Zone 4 : elle regroupe les stations situées en mer Ionienne (d'appellation 7, 8 et Ion).

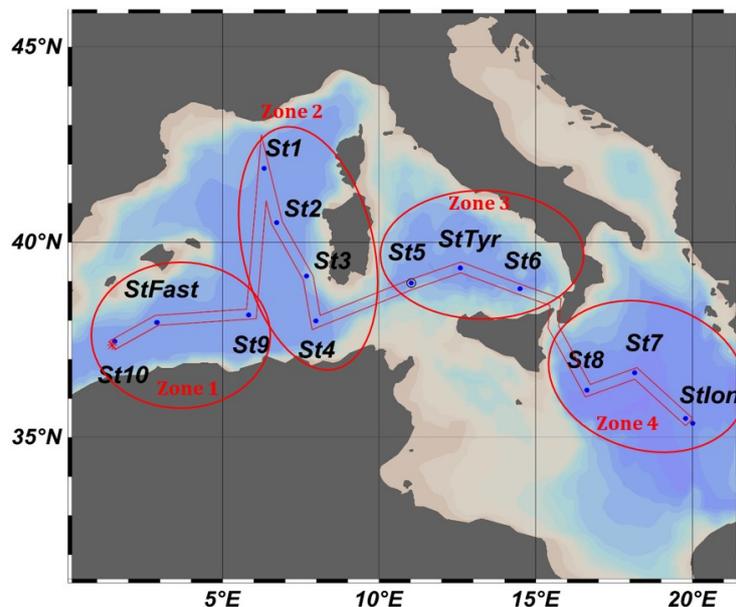


Figure 6 : Découpage de la zone d'étude en mer Méditerranée

2.2. Profils verticaux

J'ai mis en forme les données obtenues par l'utilisation du logiciel de traitement de données : RStudio (Annexe II). Ainsi, j'ai donc pu établir les graphiques présentés en Figure 7 selon la zonation choisie précédemment, ainsi que les Figure 8 à Figure 10.

Les échantillonnages qui ont été analysés couvrent une grande partie de la colonne d'eau, ainsi, nous obtenons des profils verticaux allant de la surface à la limite inférieure de la zone mésopélagique (2500 à 3000 m).

Pour l'ensemble des stations, nous observons une augmentation de la concentration en baryum dissous avec la profondeur (Figure 7). Notons que ce gradient semble se stabiliser à une profondeur commune de 500 m, malgré quelques fluctuations significatives pour certaines stations. En effet, en surface la concentration en Ba-D se situe aux alentours de 35 nM à 40 nM, tandis qu'au point de stabilité elle est comprise entre 60 nM et 70 nM.

Notons que la concentration minimale en Ba-D est de 36 nM (station 1, 70 m de profondeur) tandis que la concentration maximale que nous avons relevée est de 72 nM (station Ion, 1000 m de profondeur).

Par ailleurs, nous pouvons remarquer des fluctuations par rapport à la tendance générale sur certaines stations et à certaines profondeurs. Les causes possibles de ces augmentations ou réductions ponctuelles de la concentration en Ba-D seront développées dans la partie suivante (en discussion).

Enfin, on remarque que certaines données pour la station n°3 sont présentes en duplica voir en triplica. Ceci s'explique par le fait que cette station a été échantillonnée deux fois.

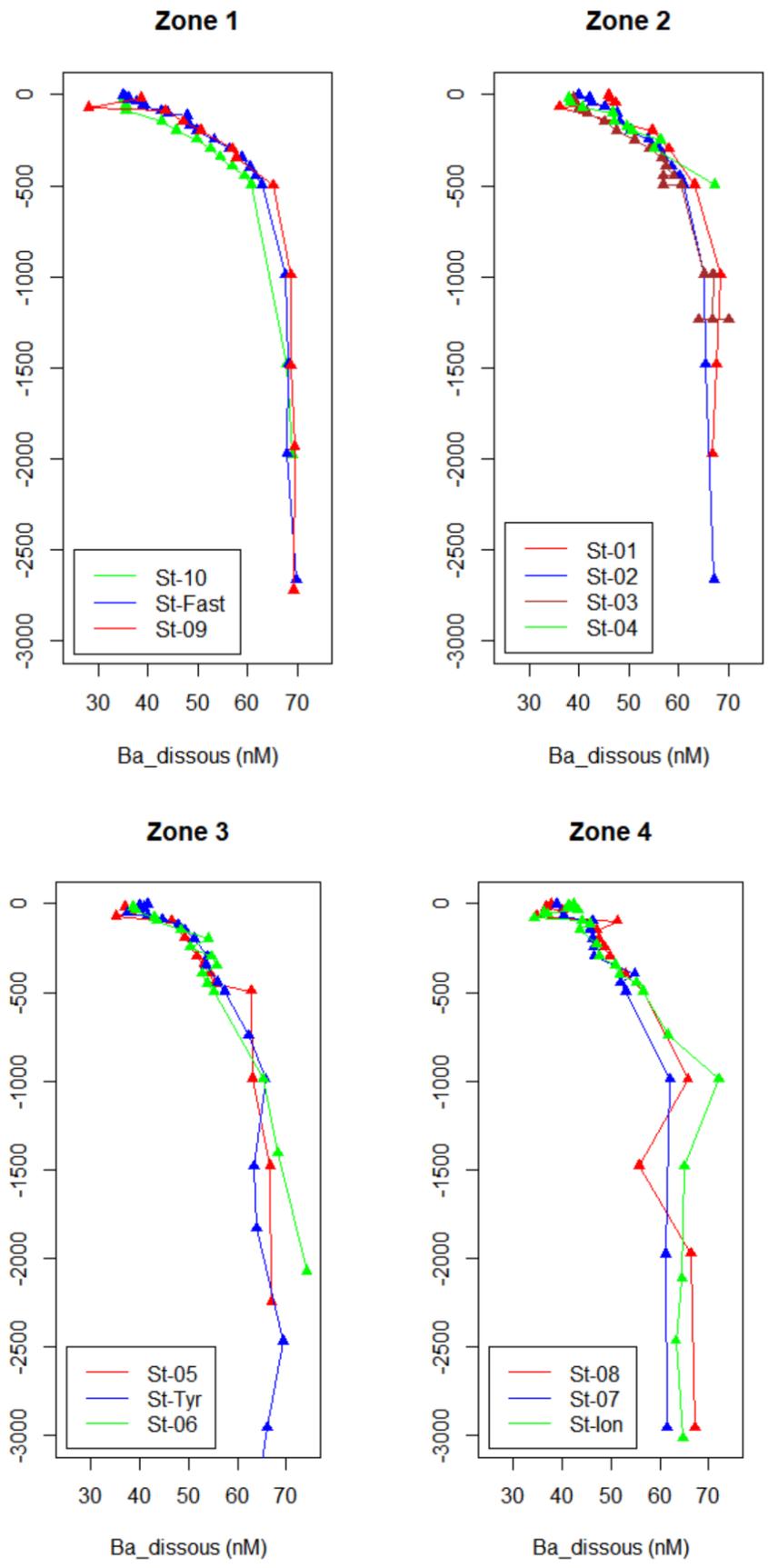


Figure 7 : Profils verticaux donnant la concentration en baryum dissous en nM pour l'ensemble des stations échantillonnées en mer Méditerranée

3. Discussion

3.1. Profil général

Les analyses ont démontré l'établissement d'un profil général du Ba-D en mer Méditerranée. On observe en effet l'apparition d'un gradient vertical pour la concentration en Ba-D. Autrement dit, la concentration en Ba-D augmente avec la profondeur jusqu'à parvenir à une stabilisation. Ce profil très général s'explique de la manière suivante :

- En surface : le baryum dissous s'adsorbe sur les agrégats de carbone organique (POC, issu de l'anglais Particulate Organic Carbon, or ces agrégats constituent des micro-environnements favorables à la précipitation de barytine (forme particulaire du baryum). Il y a donc soustraction de Ba-D de la colonne d'eau du fait de la reminéralisation du carbone organique particulaire, entraînant la formation de Ba-P (sous forme de barytine) au sein des agrégats ;
- Décantation des agrégats dans les 500 premiers mètres : sous l'effet de leur poids les agrégats de POC chutent dans la colonne d'eau, et bien que le phénomène de reminéralisation se poursuive, la sous-saturation globale en barytine en Méditerranée entraîne la dissolution des particules de baryum. Ainsi la concentration en baryum dissous augmente avec la profondeur ;
- Vers 500 m de profondeur : la majorité du POC a été reminéralisée et un équilibre apparaît entre la formation et la dissolution de barytine. Ainsi la concentration en baryum dissous se stabilise dans le reste de la colonne d'eau.

3.2. Anomalies positives et négatives au profil théorique

Nous avons observé des fluctuations significatives de la concentration en Ba-D par rapport au profil théorique pour certaines profondeurs et sur certaines stations.

Différents phénomènes peuvent induire ces anomalies par rapport au profil général établi précédemment. Nous pouvons classer les origines de ces phénomènes selon deux grandes catégories :

- Biogéochimique pour la première : essentiellement régie par les processus de formation-dissolution de barytine qui se trouve être le moteur principal du cycle du baryum ;
- Physique pour la seconde : principalement liée à l'histoire de la masse d'eau échantillonnée.

Les causes de ces anomalies ne sont pas établies avec certitude, cependant nous pouvons émettre quelques hypothèses de travail. En effet, l'étude de nos résultats bruts, mise en relation avec deux principales publications scientifiques (Jacquet *et al.* 2016 ; Jullion *et al.* 2017), nous a permis de discuter des anomalies présentées ci-dessous.

- Anomalie positive : Station Ion à 1000 m (Figure 8)

Ce type d'anomalie peut avoir une origine physique. En effet, la circulation générale à l'échelle des mers et océans est dirigée par les flux de plusieurs masses d'eaux aux propriétés physico-chimiques différentes.

Ainsi, pour notre situation (Figure 8), l'advection* d'une masse d'eau plus riche en Ba-D : probablement LIW (Levantine Intermediate Water) naturellement plus chargée en Ba-D et qui a pu s'enrichir au passage du plateau de l'île de Crète, dans un environnement initialement plus pauvre en Ba-D peut être visualisable par une augmentation ponctuelle de la concentration pour ce paramètre. Il y a donc apparition d'une anomalie positive de la concentration en Ba-D par rapport au profil général.

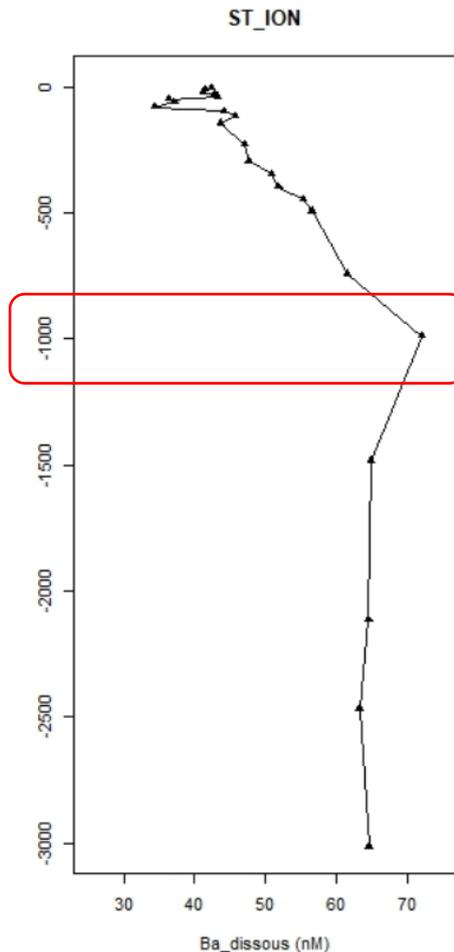


Figure 8 : Exemple d'anomalie positive pour la station "Ion" à 1000 m de profondeur

- Anomalie négative : Stations 9, 1 ... en surface 50 premiers mètres (Figure 9)

Ce type d'anomalie peut avoir une origine biogéochimique. En effet, les différentes phases prises par un élément sont régies par des équilibres entre les processus de précipitation/dissolution.

Ainsi, pour notre situation (Figure 9), une forte disponibilité en matière organique en surface entraîne une plus forte soustraction en Ba-D du milieu par adsorption puis précipitation lors de la reminéralisation. Ceci implique un déséquilibre entre précipitation/dissolution, en faveur de la formation de barytine qui l'emporte sur la dissolution malgré la sous-saturation globale de l'eau de surface.

La vérification de la validité de cette hypothèse est possible par analyse de la concentration en Ba-P dans ces zones, ou encore, par l'analyse de la quantité d'O₂ disponible car ce paramètre est un indicateur de l'activité biologique.

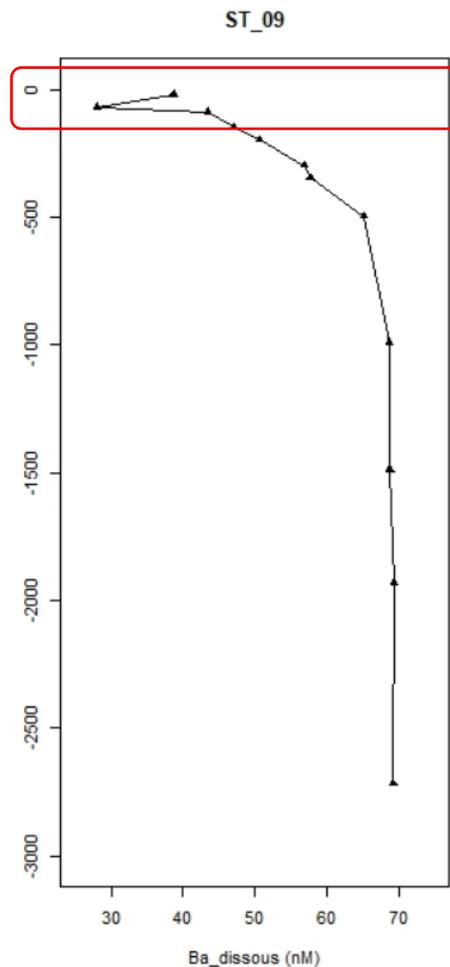


Figure 9 : Exemple d'anomalie négative pour la station "09" à 50 m de profondeur

- Anomalie négative : Station 8 à 1500 m

Ce type d'anomalie peut avoir une double origine, physique d'une part, et biogéochimique d'autre part. En effet, la colonne d'eau en mer est un système complexe et soumis à de nombreux facteurs d'influence tels que les phénomènes de circulation des masses d'eau (advection, convection*) et le fonctionnement des grands cycles biogéochimiques.

Ainsi, pour notre situation (Figure 10), un phénomène de convection profonde peut être associé à une nouvelle boucle de précipitation du baryum. Ceci implique l'apparition d'une réaction de

formation locale de barytine au sein de micro-environnements nouvellement disponibles dans la colonne d'eau.

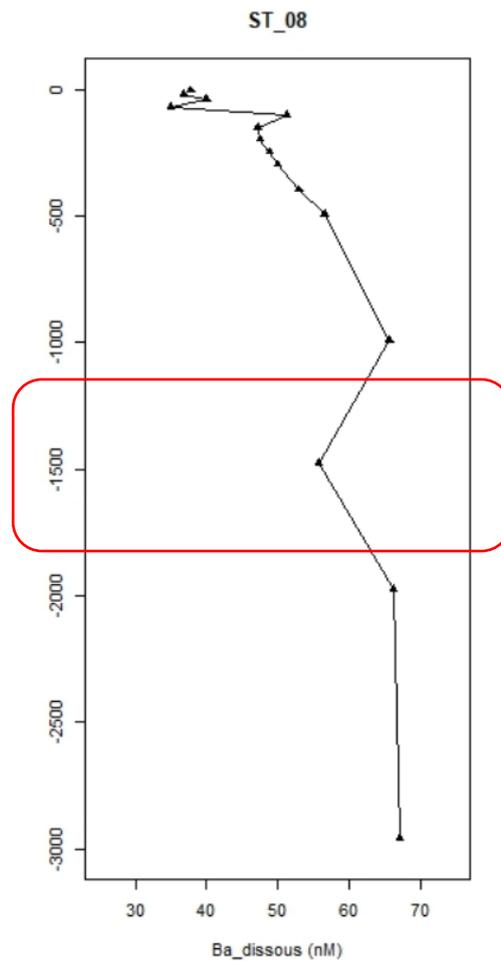


Figure 10 : Exemple d'anomalie négative pour la station "08" à 1500 m de profondeur

Les stations échantillonnées durant la campagne PEACETIME ont permis d'obtenir le profil général du Ba-D et de mettre en évidence des fluctuations locales. Cependant, pour ce type de campagne, l'échantillonnage n'est pas exhaustif, et nous pouvons donc supposer qu'il existe d'autres types d'anomalies, aussi bien positive que négative, notamment dans la partie plus orientale de la Méditerranée qui n'a pas été échantillonnée.

En dernier lieu, nos résultats concernant la distribution générale du Ba-D sont du même ordre de grandeur que les données déjà établies pour d'autres zones d'étude (Jeandel *et al.* 1996), notamment dans l'Océan Austral (Jacquet *et al.* 2005). On peut donc supposer que ce modèle de distribution est contrôlé par des facteurs similaires à l'échelle globale.

Conclusion

Ce stage, effectué au sein du MIO, laboratoire de recherche et océanographique, a permis l'étude de la distribution du baryum dissous dans la colonne d'eau depuis la surface jusqu'à la limite inférieure du domaine mésopélagique en Méditerranée.

Les tests de stabilité (évaluation du biais de masse) et de fiabilité (surveillance de la mesure de référence) ont permis de valider les mesures réalisées par l'HR-ICP-MS qui est un appareillage très sensible, notamment aux variations de pression atmosphérique.

Nous avons pu déterminer un profil général reflétant la distribution du baryum dissous dans la colonne d'eau en mer Méditerranée (sur sa partie occidentale et centrale). De plus nous avons pu mettre en évidence l'influence de certains facteurs sur cette distribution théorique dont les origines peuvent être biogéochimiques (cycle général du baryum) et physiques (circulation des masses d'eau).

Ce travail peut donc être corrélé aux résultats obtenus lors de précédentes campagnes océanographique réalisées pour d'autres mers et océans, qui montraient des tendances similaires. De même, il est possible de mettre en perspective nos données avec les résultats obtenus lors de l'analyse du baryum particulaire pour les mêmes échantillons afin de mettre en évidence d'éventuels processus biogéochimiques locaux ou la possible influence des dépôts de poussières atmosphériques.

Bibliographie

Chan L. H., Drummond D., Edmond J. M. and Grant B., 1977. On the barium data from the Atlantic GEOSECS expedition. *Deep-Sea Res.*, Vol. 24, pp. 613-649.

Dawson P. H., 1976. Principles of operation, by P. H. Dawson. In *Quadrupole Mass Spectrometry and its applications*. Elsevier, pp. 9-54.

Dehairs F., Lambert C. E., Chesselet R. and Risler N., 1987. The biological production of marine suspended barite and barium cycle in the western Mediterranean Sea. *Biogeochemistry* 4, pp. 119-140.

Freyder R, Dupré B. and Polve M., 1995. Analyses by inductively-coupled plasma-mass spectrometry of Ba concentrations in water and rock samples – comparison between isotope dilution and external calibration with or without internal standard. *Eur. Mass Spectrom.* Vol. 1, pp. 283-291.

Hoegh-Guldberg O. and Bruno J. F., 2010. The impact of climate change on the world's marine ecosystems. *Sciences*, Vol. 328, Issue 5985, pp. 1523-1528.

Jacquet S. H. M., Dehairs F., Cardinal D., Navez J. and Delille B., 2005. Barium distribution across the Southern Ocean frontal system in the Crozet-Kerguelen Bassin. *Mar. Chem.*, Vol. 95, pp. 149-162.

Jacquet S. H. M., Dehairs F. and Rintoul S., 2004. A high resolution transect of dissolved barium in the southern ocean. *Geophys. Res. Lett.* 31, L14301.

Jacquet S. H. M., Monnin C., Riou V., Jullion L. and Tanhua T., 2016. A high resolution and quasi-zonal transect of dissolved Ba in the Mediterranean Sea. *Mar. Chem.*, Vol. 178.

Jeandel C., Dupré B., Lebaron G., Monnin C. and Minster C., 1996. Longitudinal distribution of dissolved barium, silica and alkalinity in the western and southern Indian Ocean. *Deep-Sea Res. I Oceanogr. Res. Pap.* 43, 1-13.

Jessin T., 2017. PEACETIME: Process studies at the air-sea interface after dust deposition in the Mediterranean Sea. <http://peacetime-project.org/>. Date du dernier accès au site : 04 05 2018.

Jullion L., Jacquet S. H. M. and Tanhua T., 2017. Untangling biogeochemical processes from impact of ocean circulation: First insight on the Mediterranean dissolved barium dynamics. *Global Biogeochem. Cycles*, Vol. 14.

Klinkhammer G. P. and Chan L. H., 1990. Determination of barium in marine waters by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 232, pp. 323-329.

Monnin C., Jeandel C., Cattaldo T. and Dehairs F., 1999. The marine barite saturation state of the world's ocean. *Mar. Chem.*, Vol. 65, pp. 253-261.

Popova E. E., Ryabchenko V. A. and Fasham M. J. R., 2000. Biological pump and vertical mixing in the Southern Ocean: Their impact on atmospheric CO₂. *Global Biogeochem. Cycles*, Vol. 14, NO. 1, pp. 477-498.

Sternberg E., Jeandel C., Robin E. and Souhaut M., 2008. Seasonal cycle of suspended barite in the Mediterranean Sea. *Geochemica and Cosmochimica Acta*, Vol. 72, Issue 16, pp. 4020-4034.

Volk T. and Hoffert M. I., 2013. Ocean carbon pumps: Analysis of relative strengths and efficiencies in ocean-driven atmospheric CO₂ changes. In *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Archean to Present*. Book Series: Geophysical Monograph Series.

Annexes

Annexe I : Protocole Baryum Dissous - Element XR, Méthode de dilution isotopique

OFFSET

Pour un volume final de 30 mL

Masse DYF (g) : 1
Masse Ba_10ppb (BM) : 0.3
Masse acide (g) : 0.6
Masse MQ (g) : 28.1

STANDARD BIAIS DE MASSE

Std_Ba_300ppt (900 μ L10 ppb /30mL dont 600 μ L HNO₃)
[Std_Ba_10ppb : 50 μ L10 ppm /50mL dont 1mL HNO₃]

PREPARATION DES BLANCS

Pour un volume final de 15 mL

Masse échantillons (g) : 2
Masse acide (g) : 0.3
Masse Spike (g) : 0.3
Masse MQ (g) : 12.4

PREPARATION DES EAUX DE RERERENCES

SLRS5 (eau de rivière ; 14 ppb)
DYF (eau « maison », Med. profonde, DYFAMED ; ~7.5 ppb)
Std_Ba_10ppb (300 μ L10 ppm /30mL)

Pour un volume final de 15 mL

Masse échantillons (g) : 0.5
Masse acide (g) : 0.3
Masse Spike (g) : 0.3 (> DYF et <SLRS5)
Masse MQ (g) : 13.9

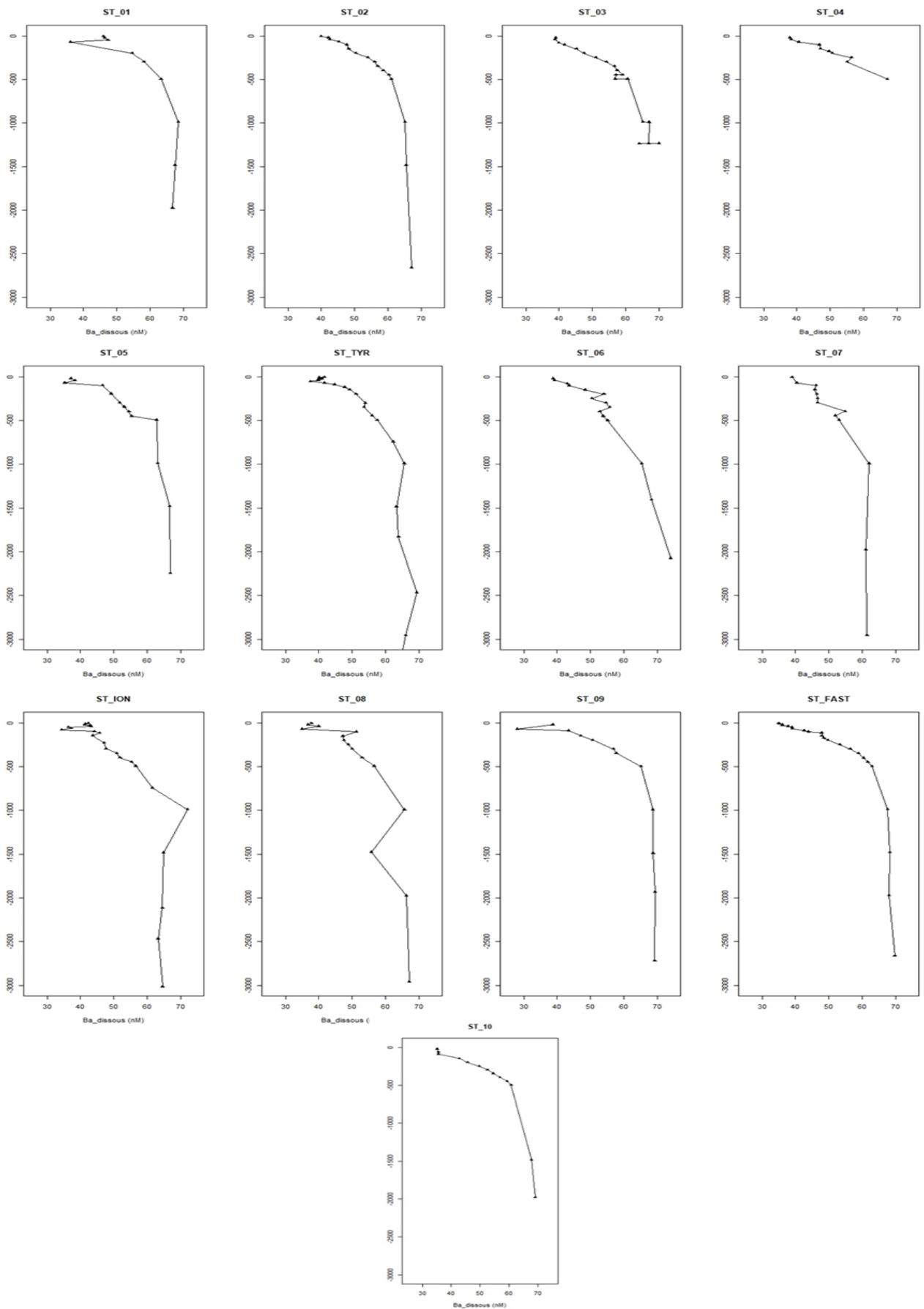
Spike : 13 ppb (600 μ L10 ppm /50mL)

PREPARATION DES ECHANTILLONS

Pour un volume final de 15 mL

Masse échantillons (g) : 0.5
Masse acide (g) : 0.3
Masse Spike (g) : 0.3
Masse MQ (g) : 13.9

Annexe II : Evolution de la concentration en Ba-D (en nM) pour chaque station échantillonnée



Résumé

Analyse du baryum dissous dans la colonne d'eau de la mer Méditerranée.

J'ai réalisé mon stage de troisième année en Licence SVT parcours MER au sein de l'Institut Méditerranéen d'Océanologie, spécialisé dans la recherche et l'observation du milieu marin. J'ai pris part à la détermination de la distribution du baryum (Ba) dissous dans le domaine mésopélagique en mer Méditerranée, par l'utilisation d'un appareillage hautement performant : l'HR-ICP-MS. Dans un premier temps, l'ensemble des échantillons ont été préparés par dilution isotopique en salle blanche. Dans un second temps, les mesures isotopiques ont été réalisées pour la quantification du Ba et pour la surveillance des résultats. La distribution générale du Ba suit un gradient normal, malgré la présence de quelques anomalies, positives et négatives, au regard du profil théorique établi. Ce travail entre dans la continuité des analyses effectuées antérieurement sur la forme particulaire du Ba.

Mots-clés : baryum dissous ; Domaine mésopélagique ; High Resolution – Inductive Coupled Plasma – Mass Spectrometry ; Dilution isotopique ; Mesures isotopiques

Abstract

Analysis of dissolved barium in the water column of Mediterranean Sea.

I completed my graduation internship at “Mediterranean Institute of Oceanology” research laboratory specialized in marine environment observations. I took part in the determination of dissolved barium's (Ba) distribution in the Mediterranean Sea's mesopelagic domain, through the use of high-performance equipment: the HR-ICP-MS. In a first step, all the samples were prepared by isotopic dilution in clean room. Then, isotopic measures were taken for the quantification of Ba and for the surveillance of results. The general distribution of Ba follows a normal gradient, in spite of the presence of some anomalies, positive and negative, with regard to established theoretical profile. This work enters the continuity of analyses performed previously on the particulate barium's form.

Keywords: Dissolved barium ; mesopelagic domain ; High Resolution – Inductive Coupled Plasma – Mass Spectrometry ; Isotopic dilution ; Isotopic measures.