



**THÈSE / UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE**

*sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne*

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE**

*Mention : Chimie marine*

**Ecole Doctorale des Sciences de la Mer**

présentée par

**Virginie Aumond**

Préparée à l'Institut Universitaire Européen  
de la Mer (Plouzané, France)

# Spéciation du cuivre en milieu hydrothermal profond et dans les zones de suintements froids

**Thèse présentée le 19 Décembre 2013**

devant le jury composé de :

**Gabriel BILLON**

Professeur, Université de Lille 1 / *Rapporteur*

**Joël KNOERY**

Chercheur (HDR), IFREMER, Nantes / *Rapporteur*

**Philippe GIAMARCHI**

Professeur, Université de Bretagne Occidentale / *Examineur*

**Pierre-Marie SARRADIN**

Chercheur, IFREMER, Brest / *Examineur*

**Matthieu WAELES**

Maître de Conférences, Université de Bretagne Occidentale /  
*Examineur*

**Ricardo RISO**

Professeur d'Université, Université de Bretagne Occidentale / *Directeur  
de thèse*







## **Avant-propos**

Bien qu'une thèse constitue une démarche et un travail essentiellement personnels, elle naît du croisement des parcours de plusieurs personnes et se façonne tout au long de sa réalisation au fil des rencontres, des discussions, de manifestations scientifiques, des moments passés avec les uns et les autres au laboratoire, en mer ou ailleurs.

Je voudrais remercier ici les personnes qui ont enrichi ce chemin.

En premier lieu cette thèse n'aurait pu être réalisée sans le soutien du MNERT et de la Région Bretagne. L'intérêt et l'engagement des acteurs de ces institutions dans le développement et le suivi de tels projets de recherche les rendent possibles et je les en remercie vivement.

Je tiens beaucoup à exprimer ma reconnaissance à l'équipe du LEMAR qui m'a accueillie, particulièrement Ricardo Riso qui a dirigé cette thèse et Matthieu Waeles qui l'a encadrée. Ils m'ont accueillie, fourni les moyens nécessaires et été d'une grande disponibilité notamment pour la gestion et l'interprétation des analyses de laboratoire. Leur présence, leur expérience et leurs conseils ont permis à ce travail d'être ce qu'il est. Au même titre, je remercie également Pierre-Marie Sarradin d'avoir encadré et nourri cette thèse avec beaucoup d'efficacité. Son appui pour l'organisation des campagnes en mer et sa connaissance approfondie et passionnée des milieux profonds ont apporté des réflexions aussi captivantes que pertinentes.

La participation à ce jury de Monsieur Gabriel Billon, Professeur à l'Université de Lille 1, de Monsieur Knoery, chercheur à Ifremer (Nantes), et de Monsieur Giamarchi, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale, est un honneur. Je les remercie vivement pour l'intérêt qu'ils ont prêté à mon travail et pour les discussions enrichissantes que nous avons pu avoir.

Mes remerciements vont également à Monsieur van den Berg, Professeur à l'Université de Liverpool, à Pascal Salaün et à Kristofer, qui m'ont accueillie à Liverpool et m'ont fait bénéficier de leurs connaissances. L'échange de techniques a été une expérience très intéressante et je les remercie pour le temps et l'intérêt qu'ils m'ont accordés.

Je souhaite accorder une pensée toute particulière aux personnes qui ont été à l'origine de ce parcours. A Monsieur Jean Morvan, Professeur lors de ma formation à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes. Le contenu de ses cours et la passion qui l'animait ont attisé ma curiosité et ma propre passion pour ce domaine. Son appui discret mais solide et constant m'a été précieux, et je tiens à lui exprimer ici ma reconnaissance et mon admiration. Cette passion n'a été que confirmée en rencontrant celle de mes responsables de stages au cours des années suivantes, messieurs Arai, Professeur à l'Université de Tokyo ; Díaz del Río, chercheur à l'Institut Espagnol d'Océanographie ; et de nombreux chercheurs. La confiance et le travail partagés me poussent toujours plus avant.

De nombreuses analyses ont été nécessaires au travail sur les échantillons. Elles auraient été impossibles sans la participation de Cédric Garnier, Gaël Durrieu, Céline Liorzou et Claire Bassoulet. Leur intérêt et leur professionnalisme ont été une aide précieuse à ce travail. Je tiens également à remercier le travail de Jérémy, Gwladys et Benjamin, qui ont participé activement à l'obtention de données lors de leurs stages au laboratoire. Merci également à Hervé Dubouays de la Bégassière, IUT Lannion - département Mesures Physiques / université de Rennes 1, pour les images de qualité qu'il nous a permis d'obtenir des électrodes.

La présence attentive de Gene, Hélène, Marie, Jozée, Elisabeth, Fred, Annick, m'ont toujours accompagnées et je les en remercie grandement.

Mes meilleurs souvenirs sont liés aux campagnes en mer. Je tiens à remercier chaleureusement les équipes de Genavir et du ROV pour leur professionnalisme et leur efficacité, mais aussi, ainsi que les chercheurs rencontrés à bord, pour nos échanges

passionnés, leur amitié, leur confiance et leur optimisme. Ces valeurs ont été un appui fort tout au long des mois.

Enfin je ne saurais assez remercier les amitiés qui ont soutenu ces trois années, la justesse d'Aurore, la vivacité de Nathalie, le rire de Flora, les plongées de Delphine, le professionnalisme de Virginie, Alexis pour le secours de son toit d'où est née une amitié unique, Mathilde qui nous fait voyager, Morgane et nos explorations des bâtiments, les gâteaux de Clémence, l'aide d'Aurélien le robin des bois des publis, la piquante Shasa, les aventures armoricaines avec Aurore, Morgane pour l'impression ; de merveilleux défis d'équipes avec Xavier, Thomas, Claire, Myriam, Marc, Michel, Class'Hic, Tchobiloute, l'Autan et tous les équipages rencontrés à leur bord ; l'équipe de synchro des Tonnerres de Brest soudée par le travail, l'amitié... et la victoire ! , nos entraîneurs ; l'amitié aérienne de Sandrine, Jenyne, Betty, Didine, Maxime, Vincent, « *the magic of risking everything for a dream that nobody sees but you* », grâce à laquelle je n'ai jamais baissé les bras ; la motivation irrésistible de Christine, le maté de Julien, les escapades vertigineuses de Totof, celles de Dave et de Paul, la chaleur d'Anais à Tudela, les heures de discussions scientificohumoristicophilosceptiques et surtout toujours amicales d'Eric, el apoyo de Gustavo, les notes de Loïc, celles de Tony, les bunny sitters de Pipo pendant les campagnes, John, l'amitié inerisienne constante, malgré la distance et ces trois ans, de *ma copine préférée* Mélanie, de Doudou, Julien, Emilie, Yann, Laëtitia, Raphaël... qui me sont précieuses au-delà des mots.

Il ne m'est pas possible de citer tous ceux qui ont participé à la réalisation de cette thèse ou partagé ces années avec moi, je ne les oublie pas et leur suis fortement reconnaissante.

Et plus que tout à ma famille :

à ceux qui pendant ces trois ans sont partis,

à celle qui est arrivée,

à ceux qui sont restés.



# Sommaire

---



<b>Glossaire.....</b>	<b>13</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>17</b>
<b>Chapitre I. Les sources hydrothermales et les suintements froids : teneurs et distribution des éléments métalliques.....</b>	<b>25</b>
<b>I. Introduction .....</b>	<b>27</b>
<b>II. L’océan profond.....</b>	<b>28</b>
<b>III. Caractéristiques géologiques associées aux émissions de fluides hydrothermaux et de suintements froids .....</b>	<b>31</b>
III.1 Les dorsales océaniques .....	31
III.2 Les marges actives .....	31
III.3 Les marges passives .....	33
III.4 Les bassins arrière-arc .....	34
<b>IV. Les suintements froids.....</b>	<b>35</b>
IV.1 Distribution.....	35
IV.2 Formation des suintements riches en gaz réduits .....	36
IV.3 Formation des hydrocarbures et des saumures.....	38
<b>V. Les sources hydrothermales .....</b>	<b>38</b>
V.1 Formation du fluide hydrothermal .....	39
V.1.1 Infiltration dans le manteau.....	39
V.1.2 Lessivage des roches traversées.....	40
V.1.3 Séparation de phases .....	43
V.2 Les différents types de diffuseurs.....	45
V.2.1 Fumeurs noirs.....	45
V.2.2 Diffuseurs translucides.....	48

<b>VI. Caractéristiques chimiques des fluides hydrothermaux.....</b>	<b>50</b>
VI.1 Composition générale.....	50
VI.2 Le gradient de dilution .....	51
VI.3 Processus contrôlant la distribution des métaux en milieu hydrothermal.....	53
VI.3.1 Phénomènes de précipitation et redissolution.....	53
VI.3.2 La complexation inorganique.....	55
VI.3.3 La complexation organique.....	57
VI.3.4 La formation de colloïdes .....	57
<b>VII. Le cuivre en milieu hydrothermal.....</b>	<b>58</b>
VII.1 Introduction .....	58
VII.2 Influence de la température .....	60
VII.3 Caractère redox du milieu .....	62
VII.4 Ligands .....	63
VII.5 Influence des organismes .....	63
<b>VIII. Conclusion .....</b>	<b>66</b>

<b>Chapitre II : Matériel et méthodes .....</b>	<b>67</b>
<b>I. Cadre de l'étude.....</b>	<b>69</b>
I.1 Le bassin de Guaymas .....	69
I.2 Le champ hydrothermal Lucky Strike .....	73
<b>II. Prélèvements et conditionnement des échantillons.....</b>	<b>77</b>
II.1 Prélèvements .....	77
II.2 Procédure de rinçage .....	79
II.3 Conditionnement des échantillons .....	81
<b>III. Mesure des paramètres physico-chimiques.....</b>	<b>83</b>
III.1 Température .....	83
III.2 pH.....	83
III.3 Dioxygène dissous.....	84
III.4 Sulfures (AVS).....	85
III.5 Carbone Organique Dissous.....	87
<b>IV. Détermination des teneurs en métaux .....</b>	<b>88</b>
IV.1 Précautions .....	88
IV.2 Métaux dissous par ICP Optique.....	89
IV.2.1 Réactifs .....	89
IV.2.2 Dilution des échantillons.....	90
IV.2.3 Analyse ICP Optique .....	90
IV.3 Métaux particulaires par ICP-MS.....	92
IV.3.1 Minéralisation des filtres.....	93
IV.3.2 Préparation de blancs et d'échantillons.....	93

IV.3.3	Analyse ICP-MS .....	94
IV.3.4	Performances de la méthode .....	94

**Chapitre III : Développement analytique ..... 95**

**I. Mesure du cuivre en milieu hydrothermal par chronopotentiométrie de redissolution sur microélectrode d'or vibrante ..... 97**

I.1	Introduction.....	97
I.2	Principe.....	98
I.3	Appareillage.....	100
I.3.1	Cellule d'électrolyse.....	100
I.3.2	Obtention des potentiogrammes.....	101
I.3.3	Isolation.....	102
I.4	Réactifs et échantillon.....	103
I.4.1	Echantillons.....	103
I.4.2	Réactifs.....	103
I.5	Vérification de l'état de surface de la microélectrode d'or solide.....	104
I.6	Domaine d'électroactivité.....	106
I.7	Optimisation du potentiel de dépôt.....	106
I.8	Optimisation du courant de redissolution.....	108
I.9	Optimisation du temps de dépôt.....	109
I.10	Validation de la méthode.....	110
I.10.1	Linéarité.....	110
I.10.2	Répétabilité.....	111
I.10.3	Limite de détection.....	112
I.11	Exemple d'analyse.....	112
I.12	Spécificités du milieu : interaction des sulfures avec la mesure et capacité complexante du milieu.....	113

I.13	Pseudopolarographie .....	116
<b>II.</b>	<b>Mise au point d'une méthode chronopotentiométrique employant une électrode d'or vibrante pour la détermination des sulfures en milieu hydrothermal .....</b>	<b>118</b>

<b>Chapitre IV : Caractéristiques physico-chimiques des champs hydrothermaux de Guaymas et Lucky Strike .....</b>	<b>125</b>
<b>I. Introduction .....</b>	<b>127</b>
<b>II. Choix du traceur de dilution.....</b>	<b>128</b>
<b>III. La température .....</b>	<b>128</b>
<b>IV. Le pH .....</b>	<b>131</b>
<b>V. Le dioxygène dissous .....</b>	<b>133</b>
<b>VI. Espèces sulfurées .....</b>	<b>136</b>
VI.1 AVS (Acid Volatile Sulfides) .....	136
VI.2 Sulfures électroactifs .....	138
<b>VII. Eléments métalliques .....</b>	<b>141</b>
VII.1 Introduction .....	141
VII.2 Le manganèse .....	141
VII.3 Le fer .....	147
<b>VIII. Conclusion .....</b>	<b>154</b>

<b>Chapitre V : Spéciation du cuivre en milieu hydrothermal</b> .....	<b>155</b>
<b>I. Introduction</b> .....	<b>157</b>
<b>II. Cuivre total</b> .....	<b>157</b>
<b>III. Spéciation physique du cuivre</b> .....	<b>161</b>
III.1 Cuivre particulaire.....	161
III.2 Cuivre total dissous .....	170
III.3 Cuivre réellement dissous .....	175
III.4 Cuivre colloïdal .....	176
III.5 Discussion .....	178
<b>IV. Spéciation chimique du cuivre</b> .....	<b>185</b>
IV.1 Cuivre électroactif.....	185
IV.2 Capacité complexante .....	186
IV.3 Cuivre complexé .....	188
IV.3.1 Les ligands inorganiques.....	192
IV.3.2 Les ligands organiques.....	193
<b>V. Conclusion</b> .....	<b>197</b>

<b>Chapitre VI : Spéciation du cuivre dans les suintements froids et les sources hydrothermales du bassin de Guaymas .....</b>	<b>199</b>
<b>Conclusions générales .....</b>	<b>235</b>
<b>Perspectives.....</b>	<b>243</b>
<b>Publications et communications.....</b>	<b>247</b>
<b>Stages et campagnes en mer .....</b>	<b>253</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>257</b>



# Glossaire

---



**AVS (Acid Volatile Sulfide)** : formes du soufre volatiles à pH = 2.

**Capacité complexante envers Cu** : concentration de sites complexant le cuivre disponibles dans le milieu

**Conservativité** : ce terme désigne le comportement d'un élément chimique lors d'un mélange, lorsque l'évolution des concentrations est exclusivement gouvernée par la dilution.

**Concentrations du cuivre :**

**Cu<sub>col</sub>** : concentration de cuivre dans la fraction colloïdale

**Cu<sub>complexé</sub>** : concentration de cuivre engagé dans des complexes

**Cu<sub>el</sub>** : concentration de cuivre électroactif

**pCu** : concentration de cuivre dans la fraction particulaire

**RDCu** : concentration de cuivre dans la fraction réellement dissoute

**TDCu** : concentration de cuivre dans la fraction totale dissoute

**Cuivre électroactif** : cuivre mesurable par une méthode électrochimique dans un échantillon à pH naturel

**Cuivre total** : cuivre mesuré après acidification de l'échantillon à pH = 2 (HCl)

**Fraction colloïdale** : fraction retenue par un filtre de diamètre de pores 0,02 µm

**Fraction particulaire** : fraction retenue par un filtre de diamètre de pores 0,45 µm

**Fraction réellement dissoute** : filtrat d'une filtration à 0,02 µm

**Fraction totale** : échantillon non filtré

**Fraction totale dissoute** : filtrat d'une filtration à 0,45 µm

**Production primaire** : la production primaire est la synthèse de carbone organique résultant de l'activité photosynthétique et chimiosynthétique.

**Source marine** : source sous-marine de fluides de composition différente de celle de l'eau de mer.

**Sulfures électroactifs** : sulfures mesurables par une méthode électrochimique dans un échantillon à pH naturel

# Introduction générale

---



Les édifices hydrothermaux ont été découverts pour la première fois en 1976 dans les Galápagos (*Lonsdale, 1977*). Depuis, ils n'ont plus eu de cesse d'être observés le long de toutes les dorsales océaniques. Des édifices ont encore récemment été découverts sur la ride médio-Atlantique (*Beltenev et al., 2007*) et sur la dorsale Cayman (*Murton et al., 2012*). Sous la pression des mouvements tectoniques propres aux dorsales, les plaques océaniques se séparent et le manteau chaud de l'asthénosphère remonte pour former une nouvelle croûte. L'eau de mer s'infiltré dans ce milieu très fracturé. A quelques dizaines de kilomètres sous la croûte, elle entre en contact avec des poches magmatiques qui provoquent son réchauffement. Lors de sa remontée, l'eau de mer d'une température de plusieurs centaines de degrés est soumise à d'importants échanges de minéraux avec les roches encaissantes. Sa composition physicochimique s'en trouve profondément modifiée. Le fluide expulsé est appelé fluide hydrothermal. Ce fluide est généralement chaud (plus de 300°C), acide (pH < 5) et anoxique. Il est riche en sulfure de dihydrogène et en gaz réduits (dihydrogène, monoxyde de carbone, méthane) (*Charlou et al., 2002*), et présente des concentrations en éléments métalliques, principalement en fer, manganèse, cuivre et zinc,  $10^4$  à  $10^6$  fois supérieures à celles de l'eau de mer environnante (*Trefry et al., 1994; Von Damm, 1995; Fouquet et al., 1998; Charlou et al., 2000; Wetzel et Shock, 2000; Cowen et al., 2002; Douville et al., 2002; Mével, 2003; Schmidt et al., 2007; Koschinsky et al., 2008*). Des débits de quelques litres à plusieurs centaines de litres par minute ont été mesurés dans les sources hydrothermales (*Sarrazin et al., 2009; German et al., 2010*), générant des flux de métaux de plusieurs dizaines de mol.s<sup>-1</sup> (*German et al., 2010*). Quand ce fluide entre en contact avec l'eau de mer oxygénée, ayant une température proche de 2°C et un pH relativement basique (~ 7,8), des oxydes et des sulfures polymétalliques précipitent. Cette précipitation est à l'origine des particules sombres (e.g. disulfure de fer) donnant leur couleur aux fluides produits, et édifie autour de ces sources des cheminées pouvant atteindre plusieurs mètres de hauteur (*Hannington et al., 1995*). Le flux produit des variations importantes du milieu observables sur plusieurs kilomètres autour de la source : chaleur (*Fisher et al., 1991*), éléments chimiques et composés tels qu'hélium (*Wijffels et al., 1996; Lupton, 2012*), sulfure d'hydrogène, méthane et manganèse (*Aballéa et al., 1998; Radford-Knoery et al., 1998, 2001*).

D'autres types d'émissions ont été découverts sur les marges continentales actives et passives. Il s'agit des suintements dits « froids », car leur température, qui dépasse rarement 20°C, est plus modérée que celle des fluides hydrothermaux, qui peuvent s'élever à 400°C (*Paull et al., 1985; Olu et al., 1997; Tunnicliffe et al., 2003*). Le premier suintement froid a été découvert sur la faille active de San Clemente au large de la Californie, à 1 800 m de

profondeur (*Lonsdale, 1979*). Les caractéristiques principales des suintements froids sont leur teneur élevée en méthane, mais des hydrocarbures plus lourds peuvent également prédominer (*Davis et Spies, 1980 ; Paull et al., 1985 ; Roberts et Aharon, 1994*), ainsi que des sulfures.

Malgré l'absence de lumière et l'apport infime de matière organique issue de la photosynthèse, une faune importante et variée a été observée autour de ces émanations (*Segonzac, 1992 ; van Dover, 1995 ; Desbruyères & Toulmond, 1998 ; Sibuet & Olu, 1998 ; Desbruyères et al., 2001*). Leur production primaire est assurée par la chimiosynthèse microbienne. Si le fluide issu de l'hydrothermalisme ou des suintements froids apporte les éléments sur lesquels est basée cette chimiosynthèse (*Olu-Le Roy et al., 2004 ; Petersen et al., 2011*), il crée également, dans les sources hydrothermales, des conditions physicochimiques extrêmes, dont les effets sur la faune ont fait l'objet de différentes études (*Johnson et al., 1986 ; Chevallon et al., 1991 ; Cosson and Vivier, 1997 ; Geret et al., 1998 ; Rousse et al., 1998 ; Le Bris et al., 2003 ; De Busserolles et al., 2009*). Afin de caractériser le milieu chimique dans lequel un tel écosystème se développe, différentes études ont été entreprises sur les éléments métalliques (*Trocine and Trefry, 1988 ; Feely et al., 1994 ; James et al., 1995*). Une part de ces études concerne en particulier la zone de mélange entre le panache hydrothermal émis et l'eau de mer. A ce niveau, un certain nombre de processus physiques et chimiques peuvent avoir lieu simultanément : principalement dissolution et précipitation (*Godfrey et al., 1994 ; Metz and Trefry, 2000*), sorption, oxydation-réduction et redissolution (*Sarradin et al., 2009*). Ces processus sont susceptibles de modifier les teneurs et les formes chimiques des métaux dissous. Ces dernières revêtent une grande importance car ce sont les différentes formes chimiques des métaux qui conditionnent un grand nombre de leurs propriétés, en particulier leur biodisponibilité (*Sarradin et al., 1999 ; Luther III et al., 2001*).

Les métaux majoritairement présents sont le fer, le manganèse, le zinc et le cuivre. Leur comportement a fait l'objet de plusieurs études. Une grande partie des métaux précipitent près de la source sous forme de phases minérales soufrées, e.g. sulfures de fer Fe(II)S (*Mottl et McConachy, 1990 ; Rickard et Luther III, 1997 ; Pester et al., 2011*), tandis que le manganèse est connu pour être plus conservatif (*Von Damm et Lilley, 2004 ; Pester et al., 2008*). Les sulfures métalliques, mais aussi des composés organiques, constitueraient également des complexes importants près de la zone d'émission, mais se dissocieraient au fur et à mesure que le panache se disperse (*Luther et Ferdelman, 1993 ; Konn et al., 2009 ; Klevenz et al., 2011*).

Parmi les différents éléments métalliques, le cuivre a un rôle important dans l'équilibre de ces écosystèmes. Biodisponible sous forme de cation hydraté  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  et de certains complexes inorganiques et organiques hydrophiles, il est essentiel en faibles quantités (oligoélément), mais devient toxique s'il est présent en concentrations trop élevées et sous des formes chimiques spécifiques (*James et al., 1995*). Constamment apporté par le fluide hydrothermal, il subit une dilution importante dans la zone de mélange. La concentration de ses formes biodisponibles ne dépend pas seulement de cette dilution, elle est également contrôlée par de nombreux phénomènes physico-chimiques. L'implication de plusieurs mécanismes dans le contrôle des concentrations et des formes chimiques des métaux est suggérée : les différents équilibres de précipitation d'hydroxydes et de formes soufrées insolubles (*Cosson and Vivier, 1997*) ; leur reminéralisation (*Rozan et al., 2000; Le Bris et al., 2003; Edgcomb et al., 2004*) ; des phénomènes de sorption (*Metz and Trefry, 2000*), ainsi que par la formation et la dissociation de complexes inorganiques ( $\text{CuHO}^-$ ,  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{HS})^+$ ) (*German et al., 1991*) et organiques ( $\text{Cu-L}$ ) (*Bourcier and Barnes, 1987; Edgcomb et al., 2004*) présents dans le milieu. Leur importance dans la distribution du cuivre n'a pas encore été évaluée. Récemment, les travaux de *Sander et al. (2007)* ont montré la présence de complexes organo-cuivrés possédant des constantes de stabilité élevées, plus élevées que celles généralement présentes dans la colonne d'eau, et comparables à celles des complexes retrouvés dans l'océan de surface. *Sarradin et al. (2009)* ont souligné, et ceci pour la première fois, l'importance des complexes inorganiques et organiques hydrophiles polaires sur le comportement du cuivre en milieu hydrothermal en montrant, grâce à l'utilisation de colonnes chromatographiques  $\text{C}_{18}$ , que dans l'écosystème hydrothermal étudié le cuivre dissous est représenté à plus de 96% par des complexes inorganiques et organiques hydrophiles. Leurs travaux menés sur le site actif Tour Eiffel du champ Lucky Strike, sur la ride médio-Atlantique, ont également permis de mettre en évidence un comportement non conservatif des différentes formes chimiques du cuivre dissous lors du mélange du fluide hydrothermal et de l'eau de mer. Il existe, en effet, une augmentation très importante des teneurs en métal dissous lors du passage du milieu anoxique (zone proche de la source) au milieu oxique (eau de mer). Un processus de redissolution oxydative du métal à partir des particules a été proposé pour expliquer ce phénomène.

Les résultats obtenus à partir des études pionnières citées ne concernent qu'un nombre limité de systèmes hydrothermaux. Ils mettent en évidence les traits majeurs du comportement

du cuivre, mais sont focalisés sur une partie limitée de la zone de mélange, et n'ont examiné que certaines formes du métal.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est d'étudier de façon plus approfondie la spéciation du cuivre dans le gradient de mélange entre le fluide hydrothermal et l'eau de mer.

Il s'agira en particulier de :

- a) Considérer séparément les fractions particulières et dissoutes ;
- b) Prendre en compte la fraction colloïdale. Les colloïdes sont des acteurs potentiels du contrôle de la spéciation et du transport des métaux (*Singhal et al., 2006*), car ils restent aisément en suspension et possèdent un rapport surface/volume élevé (*Yücel et al., 2011*) ;
- c) Examiner la présence et la distribution de formes électroactives du métal, et les interactions du cuivre avec des ligands inorganiques soufrés et organiques, dans les différentes fractions ;
- d) Etudier différents contextes : des systèmes hydrothermaux de substrats basaltiques (champ hydrothermal Lucky Strike), des systèmes hydrothermaux de substrats sédimentaires (bassin de Guaymas) et des suintements froids. Dans le cas de la dorsale médio-Atlantique, différents types d'émissions coexistent : fumeurs noirs et diffuseurs translucides. Certaines zones sont colonisées par plusieurs types d'organismes et seront différenciées.

Pour répondre à ces objectifs, des développements analytiques spécifiques au milieu hydrothermal ont été menés. Il s'est agi en particulier de l'adaptation d'une technique pour le dosage du cuivre en milieu hydrothermal. En ce qui concerne l'analyse des sulfures, une nouvelle méthode chronopotentiométrique mise au point lors de ce travail est également proposée. Une approche complémentaire par capacités complexantes et pseudopolarographie est présentée.

Le premier chapitre de ce travail consiste en une synthèse bibliographique de l'état des connaissances sur les éléments métalliques dans les sources hydrothermales et les suintements froids.

Dans un second chapitre, le cadre de l'étude, la stratégie de prélèvements ainsi que les méthodes analytiques utilisées sont présentés. Les développements analytiques qui ont été menés pour le dosage du cuivre en milieu hydrothermal et l'analyse des sulfures font l'objet du chapitre trois.

Dans le quatrième chapitre, les variations des différentes caractéristiques physiques et chimiques des sources hydrothermales lors du mélange avec l'eau de mer sont décrites. Cette description préalable est indispensable à la compréhension des processus qui contrôlent la distribution et le comportement des métaux. Le chapitre cinq est consacré à l'étude du cuivre, des principaux ligands organiques et inorganiques et de la capacité complexante du milieu envers le cuivre. Les variations des répartitions particulaire, colloïdale et dissoute sont examinées le long du gradient de mélange fluide – eau de mer.

Le sixième chapitre aborde en particulier l'étude de la spéciation du cuivre dans les suintements froids avec l'approche complémentaire par capacités complexantes et pseudopolarographie précitée.



# Chapitre I. Les sources hydrothermales et les suintements froids : teneurs et distribution des éléments métalliques

---



## I. Introduction

Les sources hydrothermales introduisent une quantité importante de fluides dans l'océan, entre  $7.10^{12}$  et  $9.10^{14}$  kg par an (*Nielsen et al., 2006 ; Wolery et Sleep, 1976*). Si à l'échelle de l'océan global les apports sont modérés comparativement à l'apport fluvial, les concentrations particulièrement élevées mesurées pour un nombre important d'éléments chimiques (cf. p.51) font que ces sources ont un rôle non négligeable dans l'océan profond.

Soumis à d'importants échanges avec la lithosphère, sous le plancher marin, les caractéristiques physico-chimiques des fluides émis sont très différentes de celles de l'eau de mer environnante. Selon ces caractéristiques, deux types de systèmes d'émission de fluides sont généralement distingués : les systèmes hydrothermaux et les suintements froids. Tous deux, contrairement à l'eau de mer, ne contiennent pas de dioxygène. Les systèmes chauds produisent des fluides de plus de  $300^{\circ}\text{C}$ , dans un environnement où l'eau de mer a une température de  $2^{\circ}\text{C}$  à  $4,4^{\circ}\text{C}$  (*Von Damm, 1995 ; Fouquet, 1998 ; Charlou et al., 2000 ; Cowen et al., 2002*). Ils sont également plus acides : leur pH est généralement compris entre 3,5 et 4,2 quand le pH océanique est d'environ 7,8. Ces systèmes sont remarquablement riches en sulfures et en gaz réduits ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ) (*Welhan et Craig, 1979 ; Bougault et al., 1993 ; Lilley et al., 1993 ; Charlou et al., 2002*) et présentent des concentrations en éléments métalliques, principalement Fe, Mn, Cu et Zn,  $10^4$  à  $10^6$  fois supérieures à celles de l'eau de mer.

Les suintements froids sont quant à eux constitués d'écoulements de saumures (*Paull et al., 1985 ; Carney, 1994*) et de fluides dits « froids », par opposition aux fluides hydrothermaux précités, car leur température reste inférieure à  $20^{\circ}\text{C}$  (*Olu et al., 1997 ; Tunncliffe et al., 2003*). Ces fluides sont riches en méthane, en sulfures et en hydrocarbures (*De Lange, 1990 ; Levin, 2005*).

Ces milieux contrastent de façon importante avec l'environnement marin profond.

## II. L'océan profond

Plusieurs grands ensembles morpho-structuraux composent le milieu océanique : les plateaux continentaux, les talus continentaux, les fonds abyssaux et les fosses océaniques (figure I-1). Le plateau continental est un prolongement de la masse continentale, qui descend en pente très douce ( $0,2^\circ$ ) jusqu'à des profondeurs de l'ordre de 200 mètres. Une nette rupture de pente marque alors le talus continental, qui plonge avec un angle de  $4^\circ$  à  $5^\circ$  jusqu'à 2 000 – 4 000 mètres. Au pied du talus, le glacis, encombré de sédiments provenant d'écoulements gravitaires, rejoint en pente douce les fonds abyssaux. Le plateau, le talus et le glacis sont situés sur une même plaque lithosphérique. De ce fait, cette marge continentale n'est pas soumise à des manifestations tectoniques, et est qualifiée de marge passive. La production primaire est très importante dans cette zone, pour diminuer ensuite avec la profondeur (*Sibuet et Olu, 1998*). Lorsque l'océan et le continent sont portés par deux plaques lithosphériques indépendantes, la plaque océanique s'enfonce sous la plaque continentale moins dense ; la marge est dite active. Elle est caractérisée par une dynamique sismique intense liée à la subduction. Sur ces marges, le littoral longe de grandes fosses océaniques pouvant atteindre 10 000 mètres.

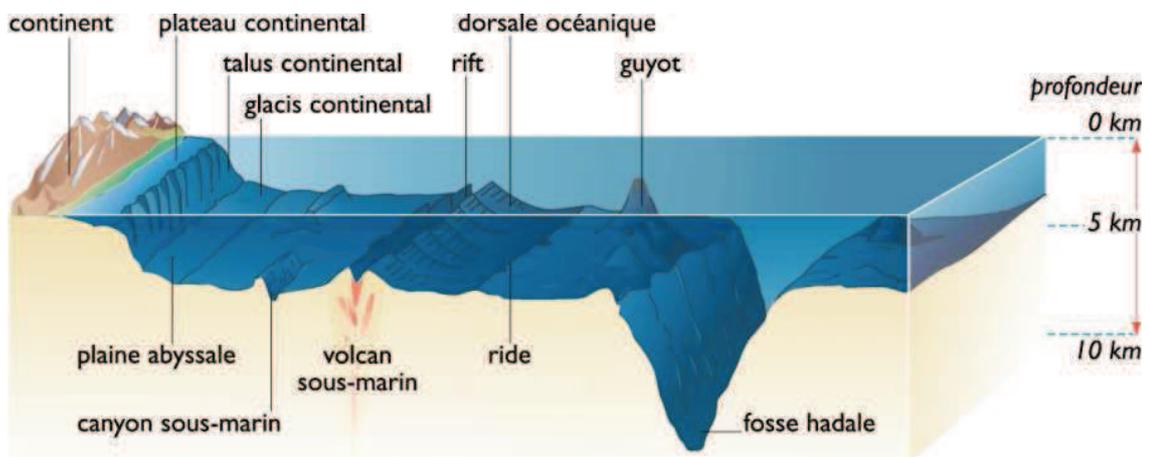


Figure I-1. Les grands ensembles morpho-structuraux de l'océan (Larousse 2012)

Entre les marges continentales, les fonds abyssaux de l'océan présentent une biomasse de seulement quelques mg/kg, composée d'organismes tels que les bactéries ou des organismes symbiotiques récemment découverts sur des carcasses de cétacés (*Goffredi et al.,*

2005). Les fonds abyssaux couvrent 307 millions de kilomètres carrés, soit 60% de la surface de la planète. Ce sont de vastes plaines, dont la géologie est localement tourmentée par des montagnes sous-marines, notamment la grande chaîne que constituent les dorsales Pacifique et Atlantique. Les pressions y sont extrêmes et la température y oscille entre 2 et 4°C. Le milieu, surtout sédimentaire, offre peu d'apports de matière organique, si ce n'est une pluie de particules, la neige marine. Issue des couches supérieures de la colonne d'eau, elle tombe en continu (*Allredge and Silver, 1988; Herndl, 1992*). Cette neige marine est composée de matière organique détritique issue de restes de plancton et de necton, de matières fécales et autres débris. Agglomérée en flocons par du mucus, elle forme des agrégats amorphes aux propriétés colloïdales. Mais décomposée sous l'action d'organismes, seulement 1% (en densité) atteint le fond (*Honjo et al., 1984*).

Dans l'océan profond, les concentrations en éléments métalliques varient sensiblement d'un élément à un autre (tableau I-1). Les métaux présentent généralement trois types de comportements, présentés dans la figure I-2 : (a) un comportement de type nutriment, (b) de type scavenging, (c) de type conservatif. Par comparaison, le cas du cuivre est présenté dans la figure I-2 (d). Les métaux constituant des micro-nutriments sont assimilés en surface et régénérés dans la circulation profonde. Comme l'illustre le tableau I-1, leurs concentrations dans les eaux profondes peuvent être supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles observées dans les eaux de surface (*e.g.* cas du cadmium). Les métaux ayant un comportement de type scavenging ont une affinité importante pour les matières particulaires et sont éliminés par adsorption à leur surface. Les métaux de type conservatif n'ont pas de réactivité importante et, abstraction faite des effets de salinité, leurs concentrations sont relativement constantes dans la colonne d'eau. Le cuivre a un comportement intermédiaire entre le type nutriment et le type scavenging.

Tableau I-1. Comparaison de la composition en quelques éléments trace métalliques dans les eaux marines de surface et les eaux marines profondes de la gyre Nord-Atlantique. Source : *Millero, 2006*.

Elément	Comportement	Eaux marines de surface (nmol.L <sup>-1</sup> )	Eaux marines profondes (nmol.L <sup>-1</sup> )
Cd	Type nutriment	0–0,05	0,25–0,35
Ni		2,0–3,0	5,0–6,0
Zn		0–0,5	1,7–2,0
Pb	Type scavenging	0,15–0,17	0,02–0,07
Mn		1,8–9,0	0,6–12,8
Fe		0,15–0,40	0,5–1,0
Mo	Type conservatif	0,97–1,06	0,97–1,08
Ag		0,0005–0,002	0,004–0,006
Cu		1,0–1,5	2,0–5,0

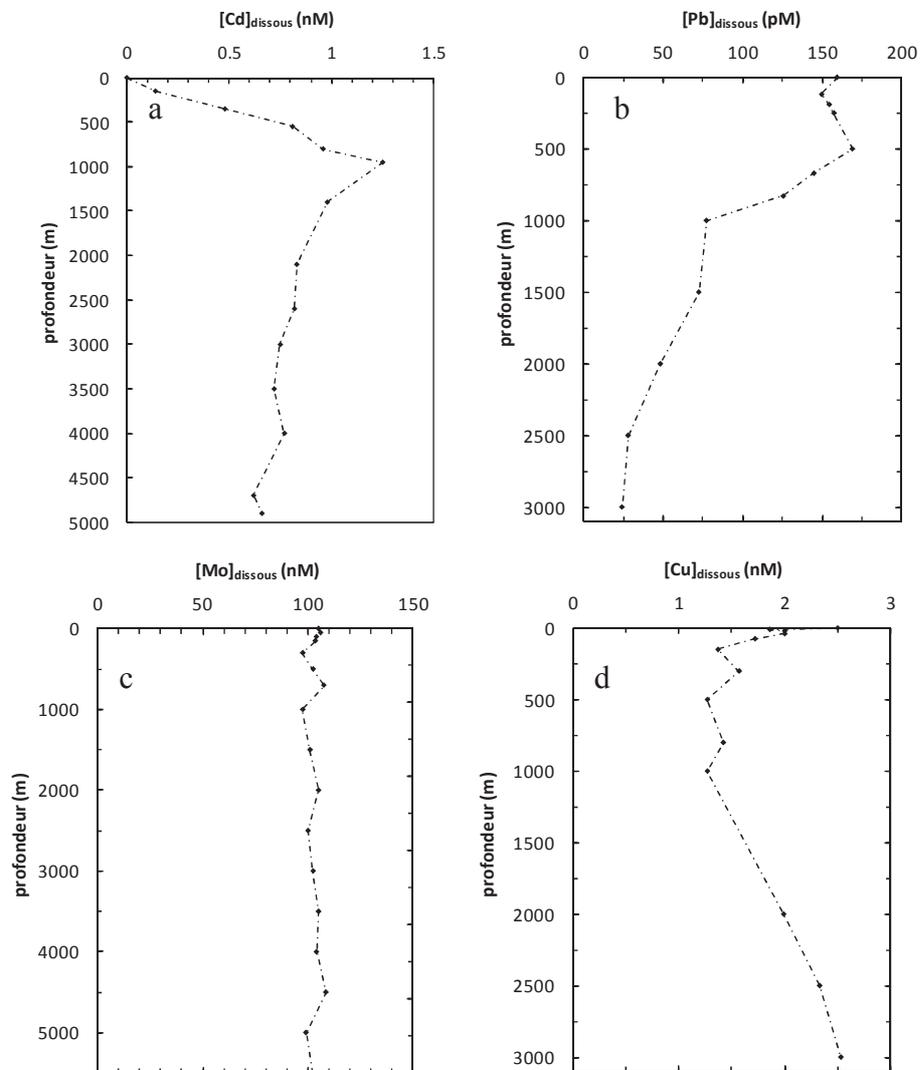


Figure I-2. Profils de concentrations dissoutes d'un métal ayant un comportement (a) de type nutriment (cadmium) ; (b) de type scavenging (plomb) ; (c) d'un élément ayant un comportement de type conservatif (molybdène) et (d) du cuivre dans les océans Atlantique Nord et Pacifique Nord (d'après *Bruland et al., 1980, Jacinto et van den Berg, 1989, Cossa et al., 1992 et Millero, 2006*).

### **III. Caractéristiques géologiques associées aux émissions de fluides hydrothermaux et de suintements froids**

#### **III.1 Les dorsales océaniques**

Dans les plaines abyssales, les dorsales océaniques élèvent un relief hétérogène et dynamique, sillonné de grandes fractures. Elles correspondent à la ligne de séparation des différentes plaques lithosphériques océaniques. La divergence de ces plaques creuse une vallée axiale, appelée rift. Par cette faille, des épanchements de magma renouvellent le plancher océanique et la comblent partiellement. Cette activité fait des dorsales le plus grand système volcanique de la Terre. Sous l'effet de pressions tectoniques différentes le long de l'axe, des failles transformantes fracturent le plancher océanique.

Les émissions liées à ces marges sont de type hydrothermales.

#### **III.2 Les marges actives**

Les marges actives sont des zones de subduction où la plaque océanique s'enfonce sous la plaque continentale. Comme le montre la figure I-3, ces plaques sont recouvertes d'une couche de sédiments. En effet, en surface, les produits et les déchets de la photosynthèse forment des particules organiques. Entraînées par gravitation, ces particules sédimentent sur les plaques océaniques et continentales. En raclant les sédiments pélagiques plus meubles de la croûte océanique en cours de subduction, la plaque supérieure crée un prisme d'accrétion au niveau de la fosse de subduction. La subduction enfouit le reste des couches sédimentaires riches en matière organique. Sur ce type de marges, l'activité tectonique, mais aussi la compaction des sédiments pendant la construction des prismes d'accrétion, entraînent l'expulsion des fluides interstitiels de façon continue, permettant le maintien des communautés benthiques (*Sibuet et Olu-Le Roy, 2002*). La dissociation des hydrates de gaz et/ou la déshydratation des minéraux sous le plancher océanique (*Kukowski et al., 2002*) séparent les fluides émis en deux phases de salinité différente (saumures et vapeur). La salinité des fluides émis est souvent inférieure à celle de l'eau de mer.

Ces marges, proches des continents, peuvent également être exposées à de grandes quantités de matière terrigène apportées par les estuaires, qui alimentent les sédiments ; la productivité importante associée aux zones côtières peut également constituer un apport abondant en matière organique biogénique (*Gamo et al., 2006 ; Smith et Hollibaugh, 2010*).

Les émissions liées à ces marges sont de type suintements froids. Les émissions de suintements froids consistent en la libération épisodique de l'eau interstitielle chargée de gaz ou d'hydrocarbures vers la surface du plancher océanique sous l'effet de gradients de pression. Ces pressions peuvent être liées à des glissements de terrain lors de la décomposition d'hydrates de gaz, fréquents sur les marges continentales (*Booth et al., 2000*), une augmentation de la pression de l'eau interstitielle à la suite d'évènements tectoniques, l'apparition de failles comme celles de la marge Sonora qui jouxte le bassin de Guaymas (*Simoneit et al., 1990*), objet de notre étude ; l'érosion de prismes d'accrétion (*Sibuet et Olu, 2002*) ; ou par la remontée d'hydrocarbures, d'eaux artésiennes et de diapirs salins dans les roches (*Mayer et al., 1988 ; Tunnicliffe, 2003*).

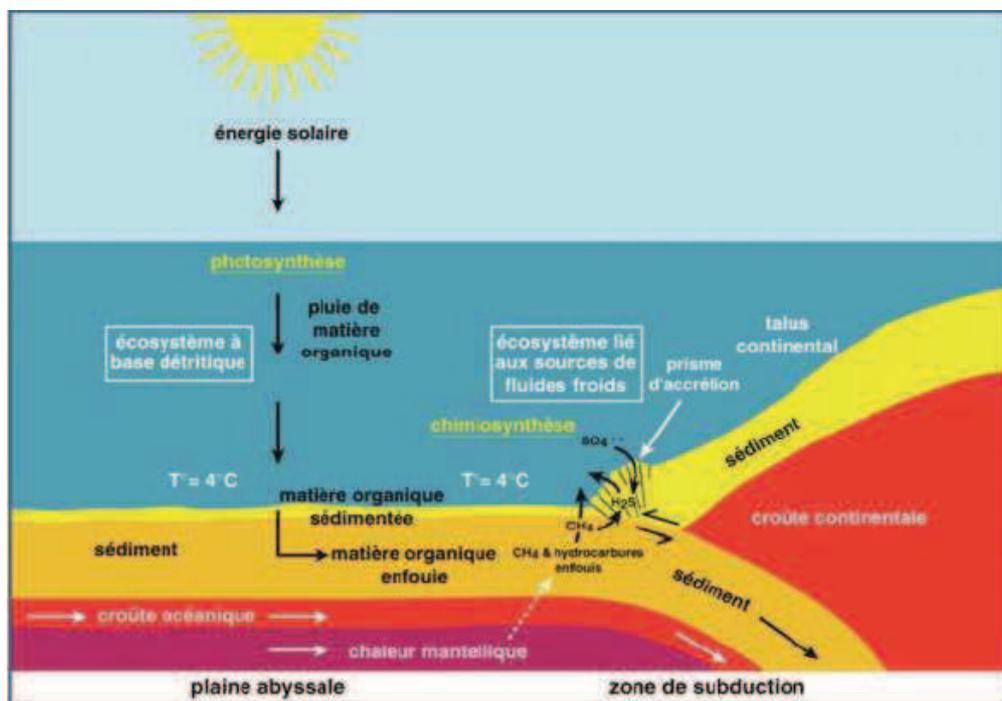


Figure I-3. Fonctionnement d'une marge active (*Ritt 2010 d'après Sibuet et Olu-Le Roy, 2002*).

### III.3 Les marges passives

Sur les marges passives, les plaques océanique et continentale se rencontrent mais il n'y a pas subduction (figure I-4). Sous la pression tectonique, les sédiments se compactent, expulsant les fluides interstitiels. Le flux est généralement diffusé de façon homogène dans l'espace (Berndt, 2005 ; Kukowski et al., 2002).

Les émissions liées à ces marges sont de type suintements froids et se produisent dans les mêmes conditions que les émissions des marges actives (cf. 2.2). Parfois les sédiments sont recouverts d'une couche de roches imperméables ; la circulation du fluide y creuse des conduits et des émanations ponctuelles apparaissent (Berndt et al., 2003 ; Gay et al., 2004).

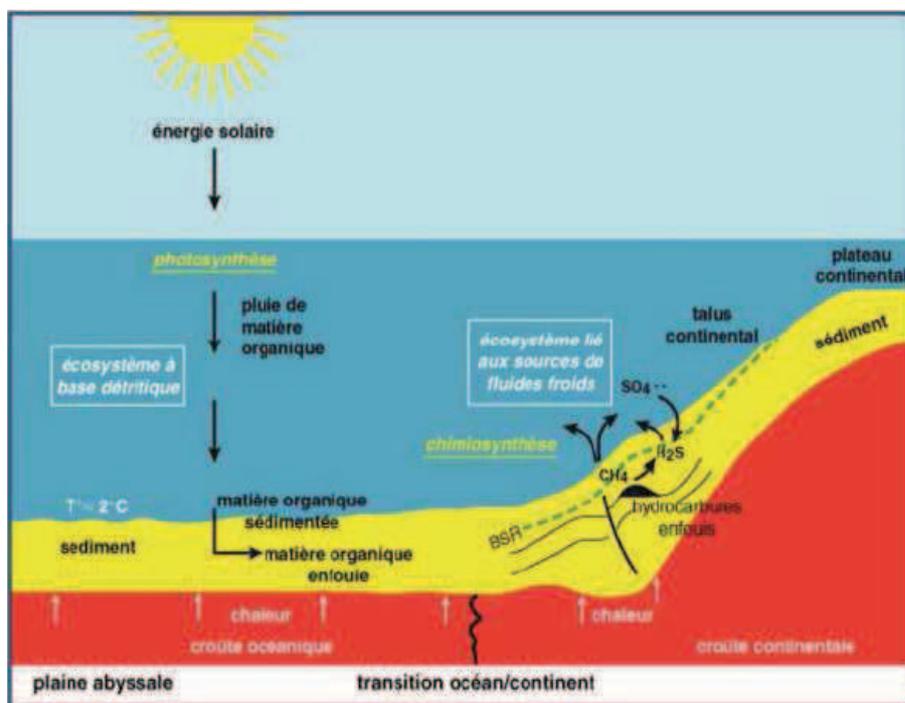


Figure I-4. Expulsion des fluides interstitiels sur une marge continentale passive. Le BSR (Bottom Simulating Reflector) est interprété comme une limite entre les sédiments contenant des hydrates de gaz (au-dessus) et les sédiments contenant du gaz libre (en-dessous) (Ritt 2010 d'après Sibuet et Olu-Le Roy, 2002).

### III.4 Les bassins arrière-arc

Les bassins arrière-arc se forment en arrière de zones de subduction océan-continent ou océan-océan. La subduction provoque parfois une déformation dans la plaque, en diminuant l'épaisseur de la lithosphère (figure I-5). Cette zone de faiblesse, appelée arc insulaire, peut se fendre longitudinalement. Il apparaît dans l'espace intermédiaire formé un bassin océanique où de petites dorsales d'accrétion se créent. La partie de ce bassin la plus proche de la zone de subduction peut devenir le siège d'un volcanisme actif.

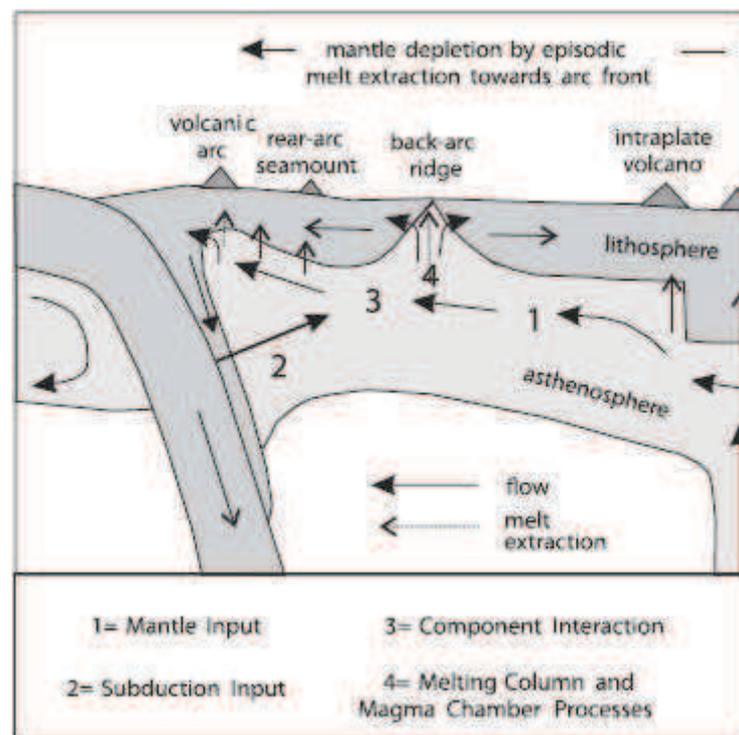


Figure I-5. Diagramme schématisé de la formation d'un bassin arrière-arc et des principaux flux de matière (Pearce et Stern, 2006).

Les émissions liées à ces marges sont de type hydrothermal. Dans ce système, la circulation et l'activité hydrothermale sont similaires à celles observées le long des dorsales océaniques. Elles sont cependant associées à des caractéristiques uniques liées à la subduction dans les systèmes arrière-arc.

Sous l'effet de la décomposition thermique de couches de sédiments enfouis par la subduction, des composés organiques volatils sont émis. De fortes concentrations en dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  et méthane  $\text{CH}_4$  ont notamment été relevées dans les émissions

hydrothermales des bassins arrière-arc du Pacifique Ouest (*Gamo et al., 2006*). Selon les conditions de température et de pression, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> sont émis sous forme de bulles de gaz ou de globules de liquide quasiment pur (*Sakai et al., 1990b*). Lupton *et al.* (2005) ont montré par l'étude de l'isotope δ<sup>13</sup>C que leur origine ne provenait pas du manteau, mais des carbonates enfouis par la subduction.

La présence de composés volatils a un impact direct sur la chimie des fluides. D'une part, ils diminuent la température d'ébullition des fluides, facilitant le phénomène de séparation de phase (*Butterfield et al., 1990*). D'autre part, l'émission de composés volatils acides, en particulier SO<sub>2(g)</sub> et HCl<sub>(g)</sub>, diminuent le pH, déjà acide, des fluides hydrothermaux. Alors que les pH des sources hydrothermales proches des dorsales sont généralement compris entre 3 et 4, de nombreux exemples de valeurs de pH inférieures à 2 ont été relevés dans différents bassins arrière-arc (*Charlou et al., 1991 ; Fouquet et al., 1991 ; Gamo et al., 1997a ; Ishibashi et al., 2000 ; Orcutt, 2011*), dont 1,59, le pH plus bas observé dans l'océan profond (*Nakagawa et al., 2005*). Cette acidité entraîne la solubilisation de métaux inhabituels tels que l'aluminium. Dans cet exemple, l'aluminium est peu soluble à un pH de l'ordre de 3. Sa solubilité dans l'eau augmente drastiquement lorsque le pH décroît de 2 à 1 (*Bourcier et al., 1993*).

## **IV. Les suintements froids**

### **IV.1 Distribution**

Identifiés dans le Golfe du Mexique quelques années après la découverte des sources hydrothermales (*Paull et al., 1984*), les suintements froids se retrouvent dans tous les océans du globe (figure I-6), le long de marges continentales actives (e.g. marge continentale de l'Oregon, fosse du Japon, prisme des Barbades, fosse du Pérou, fosse Aléontienne, Méditerranée orientale) et passives (e.g. Golfe du Mexique), à des profondeurs extrêmement variables allant de moins de 15 m (*Montagna et al., 1987*) à plus de 7400 m (*Fujikura et al., 1999*).

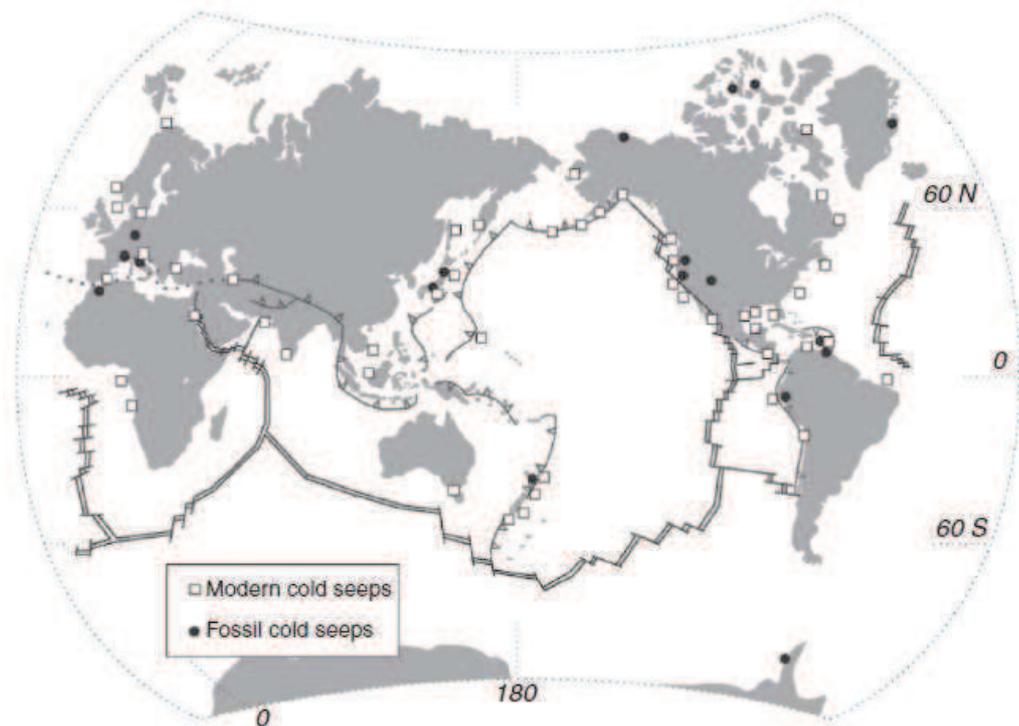


Figure I-6. Distribution des suintements froids dans l'océan global (Levin, 2005)

Sibuet *et al.* (2002) observent que les suintements froids se trouvent principalement en présence de grandes quantités de matière organique. Ils suggèrent que leur présence serait ainsi liée à des marges potentiellement riches en huile et en gaz.

Les suintements froids se caractérisent par deux types d'émissions : 1) des suintements riches en gaz réduits (*e.g.* dans les zones de subduction le long des fosses de l'Oregon et du Japon –*Juniper et Sibuet, 1987 ; Sibuet et al., 1988*–) ; et 2) des hydrocarbures (*e.g.* sur le talus continental de la Louisiane –*Kennicutt et al., 1985*–), parfois associés à des saumures (*e.g.* à la base de l'escarpement de Floride –*Paull et al., 1984*– et dans la Mer Méditerranée –*Corselli & Basso, 1996*–).

## IV.2 Formation des suintements riches en gaz réduits

Les milieux où le taux de sédimentation est important sont riches en matière organique. En conditions anoxiques, des microorganismes décomposent cette matière organique par hétérotrophie. Ils tirent leur énergie de la réduction des oxydants disponibles :

principalement les hydroxydes de fer et de manganèse et les sulfates (tableau I-2). Dans les conditions d'anaérobie les plus strictes, les oxydants précités ne sont plus disponibles et la matière organique est dégradée par méthanogénèse, une réaction qui produit du méthane. Le méthane est ainsi couramment généré dans les sédiments, thermogéniquement ou par l'intermédiaire de processus microbiens (*Kulm et al., 1986a et 1986b ; Boulègue et al., 1987 ; Gamo et al., 1988*). Il sature alors le fluide interstitiel avec lequel il est en contact.

Lors de sa remontée vers les sédiments de surface, le méthane contenu dans les fluides migrants est oxydé par les sulfates. Cette réaction facilite la formation de carbonates et, souvent, génère des concentrations extrêmement élevées de sulfure d'hydrogène dans l'eau interstitielle (*Kulm et al., 1986 b; Masuzawa et al., 1992 ; Martin et al., 1996 ; Levin 2005*).

A une moindre profondeur dans les sédiments, le fer et le manganèse, qui sont présents à l'état solide dans les sédiments, sont remobilisés sous forme dissoute selon les équations de réaction présentées dans le tableau I-2 (*Railsback, 2006 ; McQuay et al., 2008*). Les sulfures de fer sont les minéraux les plus souvent associés à ces phénomènes (*Jørgensen & Kasten, 2006*).

Les fluides issus de ces milieux sont ainsi potentiellement riches en matière organique, en méthane, en sulfure d'hydrogène, en fer et en manganèse.

**Tableau I-2. Réactions d'oxydation de la matière organique (d'après *Railsback, 2006*)**

Conditions		Réaction
Eau de mer oxygénée	Oxydation par O <sub>2</sub>	$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
Sédiments en conditions aérobiques	Oxydation par O <sub>2</sub>	$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
Sédiments en conditions anaérobiques	Réduction du manganèse	$CH_2O + 3. CO_2 + H_2O + 2. MnO_2 \rightarrow 2. Mn^{2+} + 4. HCO_3^-$
	Réduction du fer	$CH_2O + 7. CO_2 + 4. Fe(OH)_3 \rightarrow 4. Fe^{2+} + 8. HCO_3^- + 3. H_2O$
	Réduction des sulfates	$2. CH_2O + SO_4^{2-} \rightarrow H_2S + 2. HCO_3^-$
	Méthanogénèse	$2. CH_2O \rightarrow CH_4 + CO_2$

### **IV.3 Formation des hydrocarbures et des saumures**

Sur certains talus continentaux comme le Golfe du Mexique ou la Méditerranée de l'Est, des hydrocarbures et du méthane se sont accumulés dans les sédiments. Des évaporites sont présents sous ces sédiments (*Cita et Camerlenghi, 1992*). Ce sont des roches concentrées en sels minéraux sous l'effet conjoint d'apports terrigènes et d'une évaporation de l'eau. Sous l'influence de forts courants estuariens, cette couche se déforme et crée des dômes et des piliers pouvant atteindre plusieurs milliers de mètres de hauteur (*Brooks, 1990*). Moins denses que les sédiments, ils exercent une pression verticale. La pression de ces dômes est responsable d'une grande partie de la topographie typique de ces zones : monticules, crêtes... Lorsqu'ils remontent, la dissolution des sels est très rapide et forme des piscines de sel au creux des dépressions du terrain. Leurs mouvements provoquent également des fissures dans les sédiments, par lesquelles les gaz et les hydrocarbures s'échappent (*Kennicutt et al., 1985 ; Brooks et al., 1990*). La remontée simultanée du gaz et des sels forme alors des piscines de sel anoxiques. Elles ont un pH et une composition ionique variables, et sont chargées en méthane et en sulfure d'hydrogène (*Mac Donald et al., 1990 ; Corselli et al., 1998*).

## **V. Les sources hydrothermales**

C'est à Corliss (1971) qu'on doit l'hypothèse d'une circulation d'eau hydrothermale dans ce système, qui modifie la composition des roches traversées. La circulation imaginée par Corliss s'est vérifiée, se manifestant par des émanations ponctuelles de fluides (appelées sources hydrothermales), plus chauds et de compositions différentes de celle de l'eau de mer. Ces sources ont depuis été observées sur les soixante mille kilomètres de dorsales qui parcourent le globe, au long desquelles elles sont disséminées, ainsi qu'au niveau de marges actives et de bassins arrière-arc. La figure I-7 répertorie les sites hydrothermaux connus à ce jour. Un biais d'échantillonnage est certain : la distribution indiquée est fonction de l'effort d'exploration et de l'accessibilité des zones. Les sources hydrothermales se caractérisent par l'expulsion d'un fluide, d'aspect moiré du fait de sa température élevée, translucide ou plus ou moins chargé en particules de couleurs blanches à noires, par la formation d'une cheminée embrassant l'émanation, et bien souvent par la présence d'organismes à ses abords, tels que des colonies microbiennes, des crevettes, des crabes.

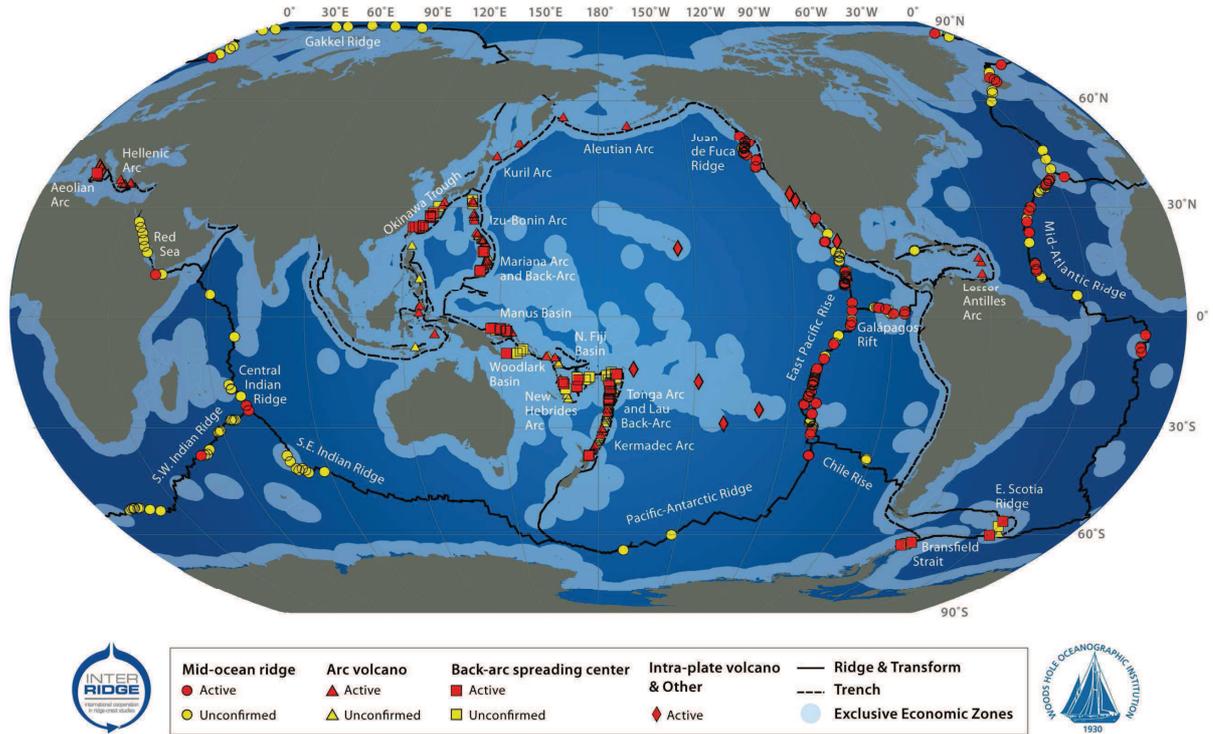


Figure I-7. Distribution des sites hydrothermaux dans l'océan global (Inter Ridge, 2009).

La température et la composition des fluides produits sont dues aux particularités de sa formation sous le plancher océanique. Dans les sources hydrothermales, leur formation comprend trois phases clés : l'infiltration de l'eau de mer dans le manteau, le lessivage des roches traversées et la séparation de phases.

## V.1 Formation du fluide hydrothermal

### V.1.1 Infiltration dans le manteau

Les sources hydrothermales se situent dans les zones de formation de croûte océanique (zones volcaniques jeunes, vallées axiales, segments de dorsales et failles non transformantes) (Edmond, 2010). Les phénomènes accompagnant cette formation créent un important réseau de fractures dans les roches. Les laves émises au niveau de la dorsale présentent des vacuoles de dimensions variables. Sous l'action de contraintes mécaniques sur la croûte lors de son refroidissement, elles se fissurent. D'autres interstices apparaissent lorsque des éboulis se consolident, tels les empilements de boules de lave refroidies (*pillows lavas*), laissant dans la

croûte des tunnels de laves et de vides. Ces porosités du milieu permettent à l'eau de mer de circuler dans les roches profondes du manteau terrestre (figure I-8) et contrôlent le flux de fluide dans les systèmes hydrothermaux (e.g. *Wilcock et Fisher, 2004*).

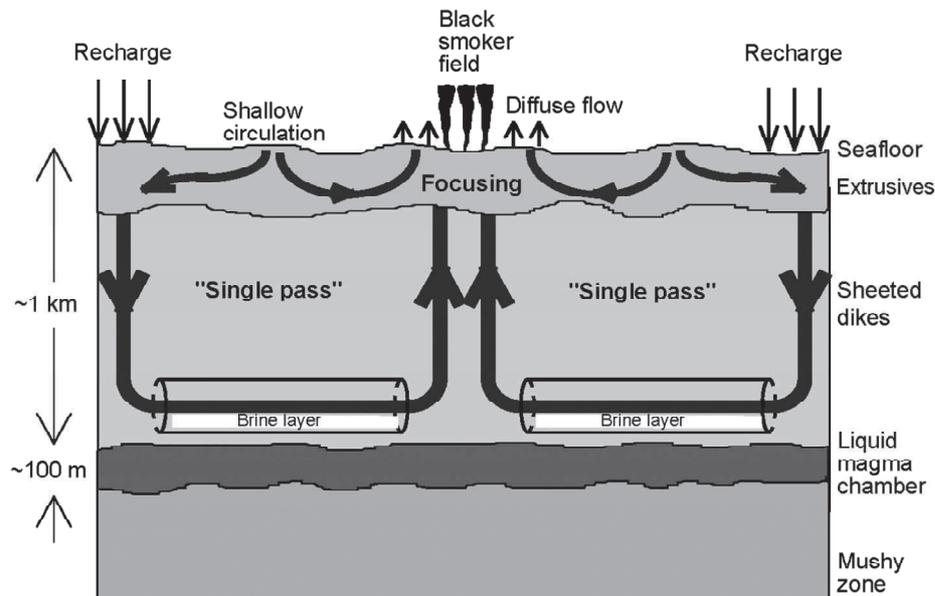


Figure I-8. Schéma de circulation hydrothermale sous le plancher océanique (d'après *Lowell et al., 2008*)

### V.1.2 Lessivage des roches traversées

L'eau de mer froide infiltrée dans ce réseau de fissures descend ainsi à des profondeurs de l'ordre du kilomètre, où elle entre en contact avec des chambres magmatiques peu profondes (*Bougault et al., 1979; Kelley, 1997*). Initialement à 4°C et ~20 bar, la température et la pression qu'elle subit atteignent 1 300°C et  $29 \cdot 10^6$  Pa. Le transfert thermique est intense : 30 à 40% de la chaleur fournie par le magma peu profond est dissipée par la circulation hydrothermale (*Elderfield et Schultz, 1996*). Dans ces conditions, l'hydrogène de l'eau de mer se combine au soufre d'origine magmatique pour former une solution acide riche en hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S). Cette solution a de par son acidité –pH 2,8 (*Holm et Charlou, 2001; Douville et al., 2002*)– la capacité d'altérer les roches qu'elle traverse. Dans les systèmes où les roches magmatiques prédominent, comme c'est le cas le long de la dorsale Médio-Atlantique, objet de ce travail, son interaction avec les basaltes et les gabbros qui les

composent, à de hautes températures et pressions entraîne une perte d'éléments dissous, en particulier de sodium, de magnésium, d'eau et de sulfates par réduction.

Des minéraux s'hydratent au contact de l'eau pour se transformer en serpentine et en magnétite. Cette réaction exothermique, dite de « serpentisation », altère les assemblages ultramafiques. Elle produit du dihydrogène dissous (*Allen et Seyfried, 2004, Nakamura et al., 2009*).

Le dihydrogène est une espèce réductrice. Il permet à son tour de réduire le dioxyde de carbone, initialement en méthane, puis en hydrocarbures éthane et propane (*Holm et Charlou, 2001*). Cette réduction ne peut se faire que lorsque, au contact de chambres magmatiques, la température du fluide dépasse 500°C ; en-dessous de 500°C, la réaction est entravée par des barrières cinétiques (*Shock 1990 et 1992*). *Berndt et al.* (1996) ont estimé que plus de 75% du dioxyde de carbone est ainsi réduit en matière organique, mais des travaux plus récents montrent que la plupart du carbone réduit serait probablement présent sous forme d'acide formique (*Horita et Berndt, 1999*). Les résultats de plusieurs auteurs suggèrent que la présence de Fe-Ni serait cruciale pour permettre la réduction du dioxyde de carbone en méthane et autres composés carbonés réduits (*Berndt et al., 1996 ; Charlou et al., 1998 ; Horita et Berndt, 1999*). Ces métaux sont présents à des concentrations bien plus importantes dans les roches ultramafiques (e.g. la péridotite) que dans les basaltes, ce qui expliquerait que des concentrations en hydrocarbures beaucoup plus importantes soient observées sur les sites hydrothermaux des roches ultramafiques, comme Rainbow, que dans les fluides collectés sur les sites hydrothermaux de roches basaltiques, tels que Menez Gwen, Lucky Strike, TAG et Snake Pit (*Berndt et al., 1996 ; Mc Collom, 1999 ; Chen et Bahnmann, 2000 ; Holm et Charlou, 2001 ; Konn et al., 2006, 2009*).

Le fluide s'enrichit également, dans une moindre mesure, de silice et de bore, ainsi que de calcium. Il réagit fortement avec les métaux tels que le fer, le manganèse, le cuivre et le zinc qu'il extrait des minéraux interstitiels du manteau supérieur (*Douville et al., 2002 ; Charlou et al., 2002 ; Jean-Baptiste et al., 2004 ; Schmidt et al., 2007 ; Kelley et al., 2001 ; Kelley et al., 2005 ; Proskurowski et al., 2006 ; Proskurowski et al., 2008 ; Foustoukos et al., 2008 ; Ludwig et al., 2006 ; Schmidt et al., 2007*).

Dans la croûte, les différents types de roches à travers lesquelles il circule lui confèrent des différences significatives, traduites dans la composition chimique des fluides (e.g. *Wetzel et Shock, 2000 ; Douville et al., 2002 ; Allen and Seyfried, 2004*). La figure I-9 (a)

illustre la représentation classique de la croûte océanique, composée entièrement de roches basaltiques. Cependant, les dorsales lentes ne possèdent pas de chambre magmatique produisant de la lave en continu. Conséquence de cette absence, la croûte océanique peut être principalement composée de roches métamorphiques telles que la péridotite (Cannat, 1993), parcourues d'inclusions de laves basaltiques et de gabbros (figure i-9 b). Les fluides hydrothermaux traversant ces roches étant en contact à la fois avec des roches basaltiques et de la péridotite, les compositions des fluides produits seront différentes de celles de fluides ayant traversé uniquement des roches basaltiques (tableau I-3). Wetzel et Shock (2000) ont déterminé les valeurs de fugacité du dioxygène et ainsi démontré que les fluides au contact de basaltes apparaissent plus oxydants ( $\log fO_2 = -26,0$  à  $-29,4$ ) que ceux au contact de péridotite ( $\log fO_2 = -27,3$  à  $-33,4$ ).

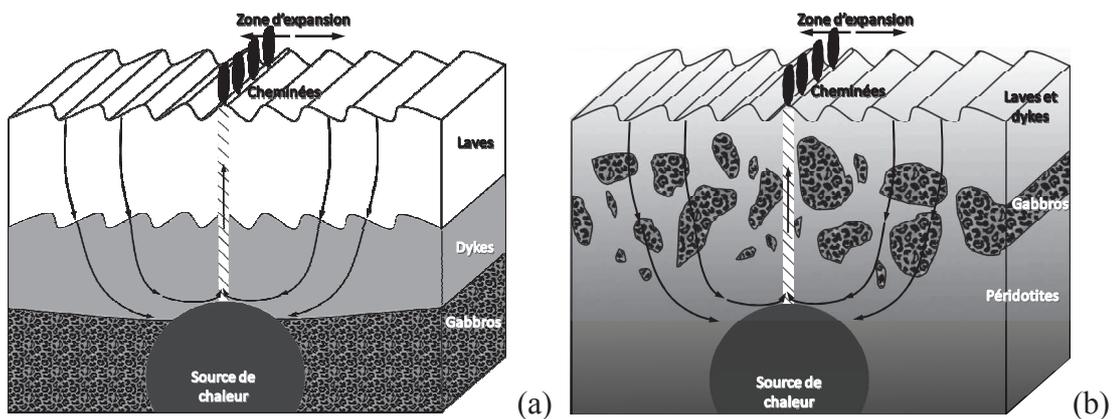


Figure I-9. (a) Représentation conventionnelle de la circulation hydrothermale dans la croûte océanique (b) Représentation plus conforme à la réalité (d'après Wetzel et Shock, 2000).

**Tableau I-3. Concentrations en éléments dissous dans les fluides hydrothermaux selon la nature des roches qu'ils ont traversées (<sup>a</sup>Wetzel et Shock, 2000 ; <sup>b</sup>Metz et Trefry, 2000 ; <sup>c</sup>Charlou et al., 2002 ; <sup>d</sup>Mével, 2003)**

Élément	Roches traversées : basaltes + péridotites	Roches traversées : basaltes
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	10 <sup>-3,5</sup> mM <sup>a</sup>	10 <sup>-2,5</sup> mM <sup>a</sup>
Al <sup>3+</sup>	2,5–4,5 µM <sup>a</sup>	5,0–7,5 µM <sup>a</sup>
Mg <sup>2+</sup>	75–250 µM <sup>a</sup>	25–200 µM <sup>a</sup>
Ca <sup>2+</sup>	27–35 mM <sup>a</sup>	7,5–15 mM <sup>a</sup>
Fe <sup>2+</sup>	< lod <sup>a</sup>	< lod–5170 mM <sup>a,d</sup>
H <sub>2</sub>	2,4–165 mM <sup>a</sup>	< lod–1,7 mM <sup>a</sup>
H <sub>2</sub> S	2,5–40 mM <sup>a</sup>	7,5–52,5 mM <sup>a</sup>
SiO <sub>2</sub>	< 1mM <sup>a</sup>	12–20 mM <sup>a</sup>
K <sup>+</sup>	10–12 mM <sup>a</sup>	17–25 mM <sup>a</sup>
Cu <sup>2+</sup>	27–162 µM (Atlantic) <sup>c</sup>	< 2–17,5 µM (Pacific) < 2–116 µM (Atlantic) <sup>b</sup>

### V.1.3 Séparation de phases

Un autre phénomène conditionne la composition chimique des fluides émis. Des anomalies en chlorures ont été observées dans des fluides sur la ride Juan de Fuca (*Von Damm et Bischoff, 1987 ; Butterfield et al., 1990*). Dans les fluides issus du site de Tour Eiffel sur Lucky Strike, *Von Damm et al.* (1998) ont également mesuré en 1993 et 1996 un déficit systématique en ions chlorures par rapport aux teneurs de l'eau de mer environnante. Les différences de concentration mesurées atteignaient 20% pour certains échantillons. Des gradients de chlorinité similaires observés sur le site Endeavour (*Butterfield et al., 1994*) ont mis en évidence le phénomène de séparation de phases. Il provoque la séparation du fluide en deux phases : l'une de faibles (« vapeurs ») et la seconde d'importantes (« saumures ») salinité et densité (*Bischoff and Rosenbauer, 1984 ; Von Damm et al., 1998 ; Metz et Trefry, 2000 ; Berndt et al., 2001 ; Douville et al., 2002*).

La séparation de phases se produit car le point critique de l'eau de mer se situe à 407°C et 298,5.10<sup>5</sup> Pa (*Bischoff et Rosenbauer, 1988*). Des conditions au-delà de ces limites entraînent une séparation de phases dite supercritique. Sur Lucky Strike, site

relativement peu profond (1700 m), les fluides ne rencontrent pas les conditions pour atteindre ce point critique à la sortie du fluide (figure I-10), mais lors de leur circulation profonde sous la croûte. La zone de réaction a été mise en évidence à plus de 1300 m sous la croûte.

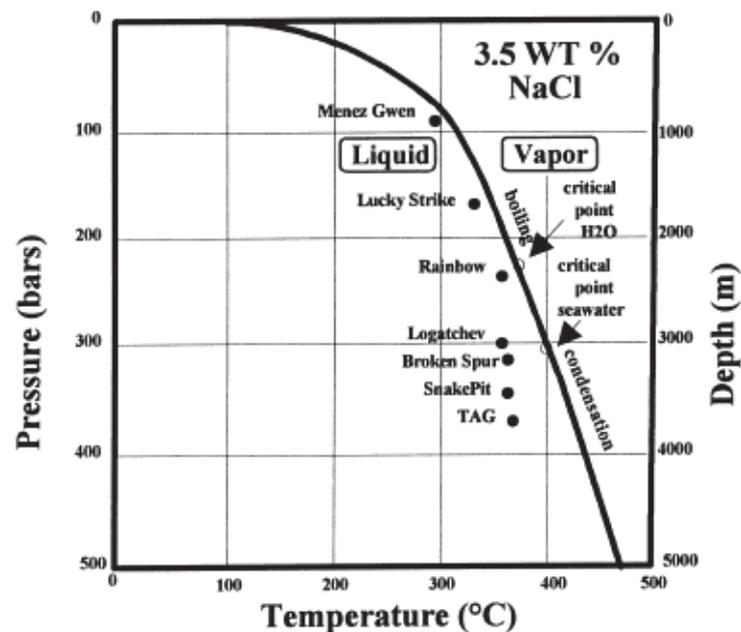


Figure I-10. Projection température/pression et séparation de phases sur plusieurs sites de la dorsale médio Atlantique, pour une eau de mer à 3,5% (masse) de NaCl (Charlou *et al.*, 2000).

A l'heure actuelle, il n'existe qu'un site sur lequel les fluides observés sont émis dans des conditions supérieures au point critique : il s'agit de Turtle Pits, situé à plus de 2990 m de profondeur sur la dorsale médio-Atlantique, dont les températures enregistrées sur le fluide sortant sont les plus chaudes relevées jusque là (407 et 464°C). Deux fluides sont émis : l'un présente une faible chlorinité (~40-50% de celle de l'eau de mer) (Koschinski *et al.*, 2008 ; Haase *et al.*, 2007), tandis qu'un second, plus dense, est constitué de saumures.

Cette séparation de phase n'affecte pas seulement la teneur en chlorures des fluides mais aussi sa composition chimique de façon générale, en particulier la spéciation des éléments métalliques. Si la proportion de saumure émise est importante, les concentrations en  $\text{OH}^-$  et  $\text{HS}^-$  sont faibles et  $\text{Cl}^-$  sera l'agent complexant dominant envers les cations. Les métaux formant des complexes stables avec  $\text{Cl}^-$ , soit plus de 80% des métaux, seront donc

stabilisés dans la solution. A l'inverse, plus la proportion de saumures émises est faible, plus les anions  $\text{HO}^-$  et  $\text{HS}^-$  auront un rôle prédominant dans la complexation des métaux au sein du fluide (*Etschmann et al., 2010*).

## **V.2 Les différents types de diffuseurs**

Des cheminées espacées de quelques mètres peuvent avoir des fluides de compositions chimiques si différentes qu'ils proviennent probablement de sources différentes (*Von Damm, 1995*) ; à l'inverse, il peut être montré que des émanations provenant de sources distinctes, sur des espaces larges de quelques centaines de mètres, proviennent d'une source commune (*Chiba et al., 2001 ; Edmonds, 1996 ; Gallant et Von Damm, 2006 ; Von Damm et al., 1998 ; Douville et al., 2002 ; Schmidt et al., 2007*). L'origine et l'histoire géochimique de la formation des fluides donnent lieu à des compositions chimiques, qui se concrétisent par des aspects différents, principalement dus à la nature des particules précipitant lors du mélange avec l'eau de mer. *Lilley et al. (1995)* distinguent les particules blanches des particules sombres. Les premières sont principalement constituées d'anhydrite, de barite, de pyrite et de silice amorphe. Elles sont associées à des températures comprises entre 150 et 190°C. Des particules plus sombres sont constituées de pyrrhotite, de pyrite et de sphalérite (*Haymon et Kastner, 1981*). Elles sont généralement associées à des débits plus importants et des températures plus élevées (290–400°C). Ainsi, sur un même champ hydrothermal, des fumeurs noirs et des diffuseurs translucides peuvent coexister.

### **V.2.1 Fumeurs noirs**

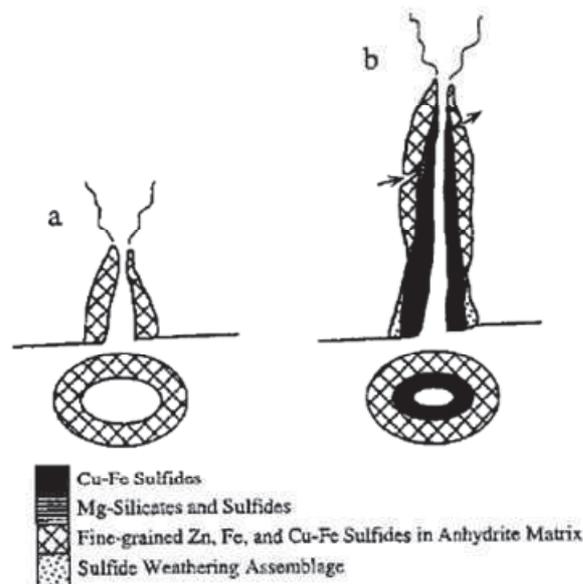
Les sources hydrothermales génèrent des flux importants de fluides, mais la formation de cheminées se fait progressivement. Elle est due à des dépôts hydrothermaux à différents niveaux par précipitation des sels minéraux contenus dans les flux ascendants. Les particules sombres observées dans les fumeurs (figure I-11) sont constituées de sulfures polymétalliques. Comme les hydroxydes de fer et de silice émis, ils précipitent immédiatement au contact d'une eau de mer froide.



Figure I-11. Fumeur noir du site hydrothermal Lucky Strike (MAR). © Ifremer 2011

La part précipitée dès le contact avec l'eau de mer forme autour du fluide en émission des architectures tubulaires élevées de quelques mètres à plusieurs dizaines de mètres, parfois appelées 'cheminées' en raison de leur forme. La construction d'un édifice hydrothermal se fait de manière intermittente, selon le degré de fracturation de la croûte et l'épisodicité magmatique. Les premiers modèles ont décrit la formation de ces édifices en deux étapes (figure I-12). La première consiste en la précipitation, dès la sortie du fluide, d'anhydrite  $\text{CaSO}_4$ . L'eau de mer est saturée en anhydrite à une température proche de  $130^\circ\text{C}$  (Haymon et Kastner, 1981) ; son exposition au fluide à  $350^\circ\text{C}$  provoque cette précipitation. Les murs formés sont poreux et contiennent de fines inclusions de sulfures. La composition isotopique de ces sulfures est comparable à celle de l'eau de mer, indiquant une provenance majoritaire des sulfates dissous (Spiess et al., 1980 ; Hekinian et al., 1980 ; Styr et al., 1981 ; Shanks et al., 1981 ; Kusakabe et al., 1982 ; Von Damn, 1990) ; la présence de « sulfides dentrites » dans cette couche montre qu'une part provient également du fluide hydrothermal mélangé à l'eau de mer (Zierenberg et al., 1984). La construction anhydrite isole partiellement le fluide hydrothermal de l'eau de mer, permettant, dans un second temps, le dépôt interne de sulfures métalliques. Ces dépôts s'incrustent au sein des pores de la cheminée, diminuant sa perméabilité (Haymon, 1983 ; Goldfarb et al., 1983). Tivey et al. (1995) les décrit comme comportant principalement du cuivre et du fer, ainsi que d'autres minéraux soufrés. D'après Ludwig et al. (2006), cette composition dépend de l'activité de la source. Les structures actives montreraient généralement des concentrations inférieures aux limites de détection

pour la plupart des éléments traces, tandis que les cheminées inertes présentent des concentrations élevées pour beaucoup de métaux de transition, particulièrement le manganèse, le titane, le vanadium, le chrome, le nickel et le cobalt. Le cuivre, ainsi que le baryum et l'uranium, seraient présents dans la structure des cheminées à des concentrations variables, quel que soit l'état d'activité de la source et le type de structure associée. La prévalence de minéraux non stœchiométriques et de structures de remplacement dans les édifices soufrés indiquent la désintégration des sulfures de cuivre en contact constant avec l'eau de mer immédiatement après leur précipitation (*Gablina et al., 2006*). Les minéraux non stœchiométriques couvrent les sulfures de cuivre du système Cu-S, depuis les sulfures pauvres en cuivre (covellite CuS) jusqu'aux sulfures riches en cuivre (chalcocite Cu<sub>2</sub>S). Cette désintégration a pour conséquence d'augmenter les concentrations en cuivre dissous dans le fluide.



**Figure I-12. Croissance d'une cheminée hydrothermale de type fumeur noir. (a) Première étape de la croissance : formation d'une paroi par précipitation d'anhydrites. (b) Seconde étape : la paroi formée isole le fluide hydrothermal émis de l'eau de mer et procure un substrat pour le dépôt de sulfures métalliques, réduisant peu à peu la perméabilité des parois. (*Tivey, 1995*).**

La dynamique de formation de la première étape (précipitation de l'anhydrite) étant dominée par le mélange rapide du fluide hydrothermal avec l'eau de mer, la croissance initiale d'une cheminée est rapide. L'évolution temporelle d'une cheminée a été observée du 12 Février au 24 Février 1982 durant la campagne océanographique Cyatherm menée par Ifremer-Cyana sur la dorsale Pacifique. Dans ces cinq jours, la cheminée a crû de trente à

quarante centimètres par jour (*Goldfarb et al., 1983 ; Hekinian et al., 1983*). Il apparaît également qu'un système hydrothermal évolue très rapidement en température, en débit et peut-être même en composition. En effet, si les composants principaux des cheminées sont des minéraux soufrés, issus de fluides de haute température comme la sphalérite dendritique  $Zn_{1-x}S$ , la pyrite  $FeS_2$  et la chalcopirite  $CuFeS_2$  (*Koski et al., 1994*), et accompagnés de la précipitation noire de sulfures polymétalliques, ces massifs peuvent aussi comporter de cheminées d'oxydes et d'hydroxydes, qui relarguent un fluide translucide. Cette composition évolue en fonction des propriétés chimiques et physiques de la bouche hydrothermale.

### V.2.2 Diffuseurs translucides

Contrairement au terme de « cheminées » qu'inspire leur architecture, les massifs hydrothermaux sont très poreux, et la majeure partie des échanges entre le fluide et l'eau de mer ont lieu non pas au niveau de leur bouche mais en leur sein. Aussi les fluides limpides sont-ils formés aux mêmes températures que ceux des fumeurs noirs, mais traversent des édifices aux morphologies bulbeuses, ne présentant pas un conduit central unique mais un réseau de parois poreuses plus épaisses (*Fouquet et al., 1993 ; Koski et al., 1994*). La composition de ces parois est dominée par la pyrite  $FeS_2$ , son équivalent déficitaire en fer la pyrrhotite  $Fe_{1-x}S$ , la sphalérite  $Zn_{1-x}S$ , l'isocubanite  $CuFe_2S_3$  et la lépidocrocite  $FeO(OH)$ . Elle est sensiblement différente de celle des fumeurs noirs et contrairement à eux, l'abondance d'anhydrite est faible. La présence d'anhydrite est en effet conditionnée par les hautes températures, lesquelles sont concentrées au cœur de l'édifice (*Fouquet, et al., 1993*). Dans le reste du réseau, les fluides circulent par percolation à des températures plus modérées. A leur sortie, ils n'émanent pas d'un point unique à l'extrémité de la cheminée ; leur flux est plus lent et ils s'échappent de façon diffuse de l'ensemble de la surface de l'édifice (figure I-13), lui permettant de croître dans toutes les directions de l'espace (*Koski et al., 1984 ; Koski et al., 1994 ; Tivey et al., 1995*). Ils peuvent ne pas être associés à des cheminées ; les flux diffus s'échappent alors de fissures dans le plancher océanique. Ils sont émis à des températures qui varient entre quelques degrés au-dessus de l'eau de mer environnante et environ  $150^{\circ}C$ . Leur répartition est variable, depuis leur absence apparente (e.g. Rainbow, *German et al., 2010*) jusqu'à des émissions représentant plus de 90% du flux de chaleur produit (e.g. *Schultz et al., 1992 ; Ramondenc et al., 2006*).

Les fluides associés à ces structures sont riches en zinc : 150 à 600  $\mu\text{mol.kg}^{-1}$  contre moins de 113  $\mu\text{mol.kg}^{-1}$  estimés dans les fluides purs des fumeurs noirs (*Butterfield et al., 1994 ; Edmond et al., 1995 ; Von Damm et al., 1990*). En revanche, ils sont plus pauvres en cuivre ; ce que Koski *et al.* (1984, 1994) attribuent à la différence de température de sortie du fluide.

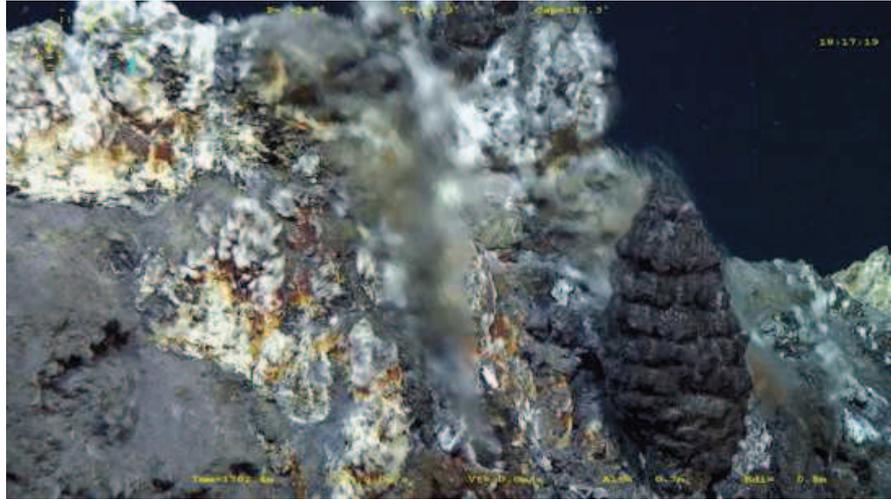


Figure I-13. Diffuseur et cheminée en nid d'abeille du site hydrothermal Montségur (MAR). © Ifremer 2011

En effet, gouvernée par la température, la précipitation des produits hydrothermaux n'a pas lieu à la sortie des fumeurs mais au sein de leurs structures, d'où l'aspect limpide des fluides émis. A terme, ils consolident l'édifice en remplissant les cavités et les pores qui le parcourent ; le fluide creuse alors, par infiltration, de nouveaux canaux dans la masse poreuse, créant le réseau de diffuseurs observés sur ces sites. Les précipités disséminés autour des cheminées sont également riches en métaux. La composition des complexes ophiolitiques des sites hydrothermaux actuels comprend du zinc (5-33%), du fer (2-30%), de la silice (1-20%), du cuivre (0,2-8%), du baryum (<10%) et du calcium (1-11%), mais peu d'argent (40-1160 ppm) et d'or (<1-5 ppm) (*Humphris et al., 1995*). Dans tous les cas, une faible partie seulement précipite aux alentours immédiats des orifices hydrothermaux.

## VI. Caractéristiques chimiques des fluides hydrothermaux

### VI.1 Composition générale

Hormis certains éléments et composés comme le magnésium, les sulfates et le fluor, les flux d'éléments apportés par les sources hydrothermales dans l'océan profond sont comparables à ceux apportés par les estuaires (tableau I-4). Leur débit est bien moins important : jusqu'à  $450 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$  pour un fumeur (*German et al., 2010*), alors qu'il est de plusieurs milliers de mètres cubes par seconde pour l'estuaire d'un fleuve moyen. Cette différence de débit peut être contrebalancée par des concentrations beaucoup plus importantes en éléments dans le fluide.

Les mesures réalisées dans des prélèvements de fluide mettent en évidence la spécificité des milieux hydrothermaux : les fluides hydrothermaux présentent des concentrations en éléments métalliques, principalement fer, manganèse et cuivre, généralement  $10^4$  à  $10^6$  fois supérieures à celles de l'eau de mer (*Kadko et al., 1994 ; Elderfield et al., 1996 ; Charlou et al., 2002*) et des concentrations en  $\text{H}_2\text{S}$  pouvant atteindre 6 mM (*Von Damm et al., 1977*). Ces spécificités sont rapportées dans le tableau I-4.

Tableau I-4. Comparaison des flux hydrothermaux avec les flux des rivières. Sources: <sup>a</sup> Edmond et al., 1979 ; <sup>b</sup> d'après GESAMP, 1987 ; <sup>c</sup> Duce et al., 1991 ; <sup>d</sup> d'après German et al., 2010, Nielsen et al., 2006 et Wolery et Sleep, 1976 ; <sup>e</sup> Chester, 1990 et références incluses ; <sup>f</sup> Jickells et al., 2005 ; <sup>g</sup> Goldhaber et Kaplan, 1974 ; <sup>h</sup> Von Damm et al., 1998 ; <sup>i</sup> Charlou et al., 2000 ; <sup>j</sup> James et al., 1995 ; <sup>k</sup> Von Damm et al., 1977 ; <sup>l</sup> Sarradin et al., 2009 ; <sup>m</sup> Humphris et Tivey, 2000 ; <sup>n</sup> Butterfield et al., 1994 ; <sup>o</sup> Charlou et al., 2002

Elément dissous	Concentration dans l'eau de mer (nM)	Fleuves	Atmosphère	Sources hydrothermales	
		Flux apporté (mol.an <sup>-1</sup> )	Flux apporté (mol.an <sup>-1</sup> )	Concentration (nM)	Flux apporté (mol.an <sup>-1</sup> )
Mg <sup>2+</sup>	54.10 <sup>6</sup> (k)	5,3.10 <sup>12</sup> (a)		0 (a)	0 (a)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	29.10 <sup>6</sup> (k)	4,0.10 <sup>12</sup> (a)		4,0.10 <sup>5</sup> -2,0.10 <sup>6</sup> (k)	
H <sub>2</sub> S	0 (g)			1.10 <sup>5</sup> -6,0.10 <sup>6</sup> (k) 1,3.10 <sup>6</sup> (o)	
Mn <sup>2+</sup>	< 1 (e)	3,5.10 <sup>9</sup> (b)		~1.10 <sup>6</sup> (a, h, i, j)	1,4.10 <sup>10</sup> - 1,8.10 <sup>12</sup> (d)
Fe <sup>3+</sup>	< 1 (e)	1,1.10 <sup>13</sup> - 1,7.10 <sup>13</sup> (f)	2,9.10 <sup>11</sup> (f)	~1.10 <sup>6</sup> (a, h, i, j)	1,5.10 <sup>11</sup> - 1,9.10 <sup>13</sup> (d)
Cu <sup>2+</sup>	7 (k) 4 (e)	1,4.10 <sup>9</sup> (b)	7,9.10 <sup>3</sup> - 2,7.10 <sup>4</sup> (c)	2,0.10 <sup>1</sup> -4,8.10 <sup>3</sup> (l) < 2,0.10 <sup>1</sup> -4,4.10 <sup>4</sup> (k) 7,0.10 <sup>3</sup> -2,1.10 <sup>4</sup> (n) 3,5.10 <sup>4</sup> (j) > 8,3.10 <sup>4</sup> -1,5.10 <sup>5</sup> (m)	1,7.10 <sup>9</sup> - 2,2.10 <sup>11</sup> (d)
Zn <sup>2+</sup>	6 (e)	9,2.10 <sup>8</sup> (b)	4,0.10 <sup>4</sup> - 2,1.10 <sup>5</sup> (c)	1,1.10 <sup>5</sup> (j)	8,1.10 <sup>8</sup> - 1,0.10 <sup>11</sup> (d)
Cd <sup>2+</sup>	0,7 (e)	6,0.10 <sup>7</sup> (b)	3,0.10 <sup>2</sup> - 5,0.10 <sup>2</sup> (c)	1,5.10 <sup>2</sup> (j)	8,1.10 <sup>6</sup> - 1,0.10 <sup>9</sup> (d)
Pb <sup>2+</sup>	0,01 (e)	5,3.10 <sup>6</sup> (b)	1,0.10 <sup>4</sup> (c)	3,1.10 <sup>2</sup> (j)	7,1.10 <sup>6</sup> - 8,9.10 <sup>8</sup> (d)

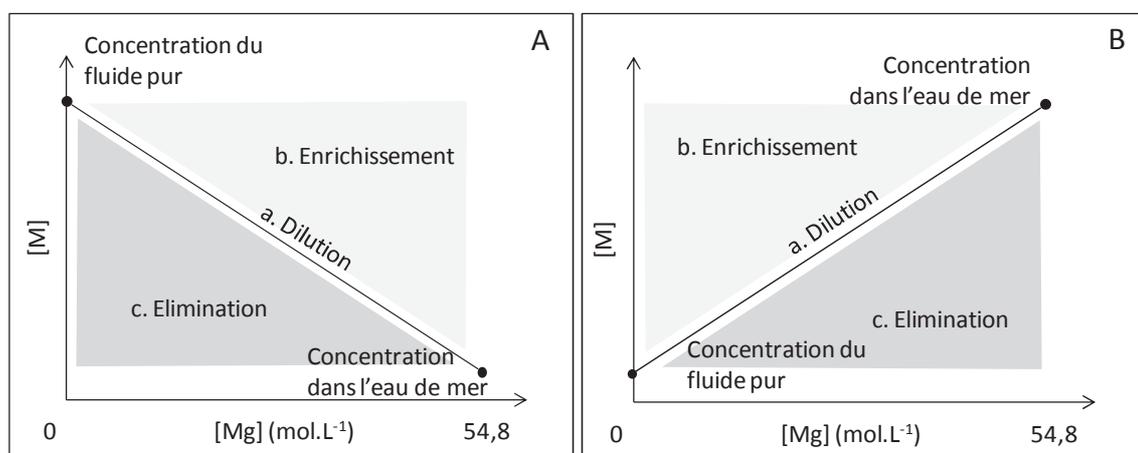
## VI.2 Le gradient de dilution

Lorsqu'une source (fluviale, hydrothermale, ...) est mise mélangée avec l'eau de mer, les éléments chimiques sont susceptibles de subir des modifications importantes de leur forme et de leur partage entre les phases particulaires, colloïdales et dissoutes. Afin d'étudier ces

modifications dans la zone de mélange, un outil peut être utilisé : le diagramme de mélange (Boyle *et al.*, 1974). Ce dernier relie la concentration de l'élément à un autre élément appelé traceur, qui a pour caractéristique un comportement conservatif dans le gradient de mélange.

Si seule la dilution influence la concentration d'un paramètre, on parle de conservativité. Les éléments ayant un comportement conservatif n'ont ni source ni puits dans le système considéré, leur distribution dépend uniquement du degré de mélange avec l'eau de mer. La salinité a un comportement conservatif lors du mélange eau douce – eau de mer dans les estuaires ; parmi les composants spécifiques au mélange fluide hydrothermal – eau de mer, le magnésium, l'isotope  $^3\text{He}$  et la silice ont également un comportement conservatif (Edmond *et al.*, 1979). La concentration en magnésium est le paramètre le plus couramment usité dans les études géochimiques. La figure I-14 montre différents types de comportements susceptibles d'être observés lors du mélange fluide hydrothermal – eau de mer.

La droite théorique de dilution (a) correspond au comportement qui serait observé pour un élément conservatif. Dans ce cas, aucun processus biogéochimique n'intervient. Lorsque le comportement du métal est dit non conservatif, deux cas se présentent. Les observations dans la zone (b) traduisent un enrichissement de l'élément au cours du mélange. Il peut s'agir par exemple d'un relargage de cet élément depuis la phase particulaire. Les observations dans la zone (c) traduisent à l'inverse une élimination du métal de la phase dissoute.



**Figure I-14. Diagrammes de mélange représentant les comportements types des éléments émis par un diffuseur hydrothermal. A) Eléments dont la concentration est plus importante dans les fluides purs. B) Elément dont la concentration est plus importante dans les eaux marines.**

Dans les zones de mélange entre deux eaux de nature différente, les processus contrôlant généralement le comportement des métaux traces sont variés (*Baeyens et al., 1998 ; Dange, 2002*). Parmi ces mécanismes, plusieurs peuvent avoir lieu en milieu hydrothermal. Ils comprennent :

- Les mécanismes d'adsorption/désorption et d'échange solide/liquide ;
- Les mécanismes de complexation ;
- Les phénomènes de (co-)précipitation / dissolution ;
- Les mécanismes de floculation / défloculation ;
- Les réactions d'assimilation / régénération biologique ;
- La remise en suspension des sédiments et les apports benthiques par diffusion ;

### **VI.3 Processus contrôlant la distribution des métaux en milieu hydrothermal**

Le panache hydrothermal introduit des métaux dans le milieu océanique profond. La différence de composition importante entre le fluide hydrothermal et l'eau de mer influence la chimie des métaux ; les processus majeurs mis en jeu, i.e. les **phénomènes de précipitation/redissolution**, les **processus de complexation inorganique** et de **complexation organique**, et la **formation de colloïdes**, sont abordés ci-après.

#### **VI.3.1 Phénomènes de précipitation et redissolution**

La température initiale du fluide diminue au fur et à mesure de sa remontée à la surface du plancher océanique. Le changement de température subi par le fluide est rapide : la chaleur perdue a été estimée de 1 à 2 W.m<sup>-2</sup> (*Stein et Stein, 1994*). Le fluide émanant de la cheminée peut atteindre plusieurs centaines de degrés lorsqu'il entre en contact avec le milieu marin à 2–4°C. Ces changements sont déterminants pour les métaux, car la température influe directement sur leur stabilité à l'état dissous. En effet, pour un système et une température donnés, une certaine concentration en métaux est soluble dans l'eau. Au-delà de ce seuil, la saturation locale entraîne leur précipitation (*Trocine et Trefry 1988 ; Feely et al. 1994 ; James*

et Elderfield 1996). La particularité principale des particules hydrothermales est leur teneur élevée en sulfures (10,7–18,2% sur Rainbow et Lucky Strike) par rapport à celle habituellement rencontrée dans les particules du milieu pélagique (0,5%) (Desbruyères *et al.*, 2001). Les métaux sont généralement associés à ces particules et précipitent sous forme de sulfures polymétalliques.

La sédimentation des particules formées extrait donc certains métaux du panache. Du fer et du cuivre ont été mesurés, à des concentrations variables, dans les sédiments métallifères et les sulfures métalliques hydrothermaux (Francheteau *et al.*, 1979 ; Hekinian *et al.*, 1980). Le comportement des métaux n'est pas le même vis-à-vis de la précipitation. Sarradin *et al.* (2008) ont comparé les teneurs en métaux dans les fractions dissoutes (< 2 µm) et particulaire (> 2 µm) de la cheminée hydrothermale Genesis (situé sur la Dorsale Est Pacifique). Leurs résultats ont montré que le zinc, le fer et le cadmium seraient principalement associés aux particules, tandis que le cuivre et le plomb seraient répartis plus équitablement dans les fractions dissoutes et particulaires. Les particules formées avec le fer sont généralement de petite taille, associées au soufre, et facilement transportées dans la panache, tandis que les sulfures de cuivre et de zinc forment des particules plus volumineuses qui précipitent rapidement au voisinage direct de la zone d'émission (Feely *et al.*, 1994). La composition des particules a été étudiée près des sources de Lucky Strike et de Rainbow à l'aide de pièges à particules (Desbruyères *et al.*, 2001 ; Khripounoff *et al.*, 2008). Les particules piégées contenaient environ 0,5% de cuivre sur Lucky Strike et 8,6% de cuivre sur Rainbow lors de la première étude ; 0,93% sur Lucky Strike et 3,59% sur Rainbow lors de la seconde. Ces teneurs représentent 3,8 à 60 fois plus que dans les particules piégées en eau profonde loin de l'influence directe d'hydrothermalisme. Elles soulignent l'importance de la précipitation dans la spéciation des métaux en milieu hydrothermal.

La précipitation n'élimine pas la totalité des métaux dissous du panache hydrothermal. D'une part, un pourcentage non négligeable de métaux demeure dissous. D'autre part, comme le montre la figure I-15, les échanges entre le panache et la phase particulaire sont dynamiques. Le panache hydrothermal bénéficie de l'apport de particules provenant de la source ainsi que des couches supérieures de la colonne d'eau. A l'inverse, une partie des particules est éliminée du panache par sédimentation. Cependant, les travaux de German *et al.* (1991) sur un isotope du thallium suggèrent que les particules récemment sédimentées peuvent être remises en suspension et entraînées de nouveau dans le panache, sous l'effet des turbulences importantes aux abords des cheminées. Enfin, les particules peuvent être

redissoutes. En effet l'eau de mer est enrichie en dioxygène ( $150\text{--}250\ \mu\text{mol.kg}^{-1}$ ) (Nozaki, 2001). Lorsque le dioxygène entre en contact avec les sulfures métalliques, formés en milieu anoxique, l'oxydation des particules pourrait alors se produire et libérer les métaux piégés. Ce processus, appelé redissolution oxydative, a déjà été avancé pour expliquer les variations des teneurs en cuivre dissous en milieu hydrothermal (Metz and Trefry, 2000 ; Dunk and Mills, 2006 ; Sarradin et al., 2009).

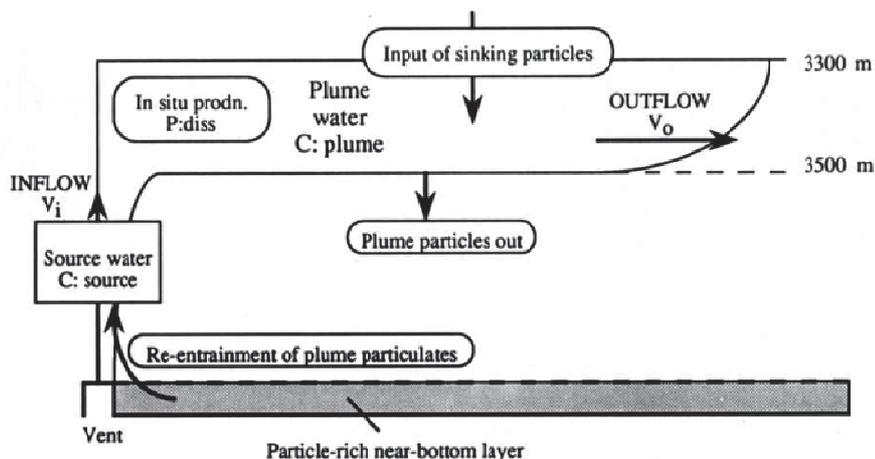


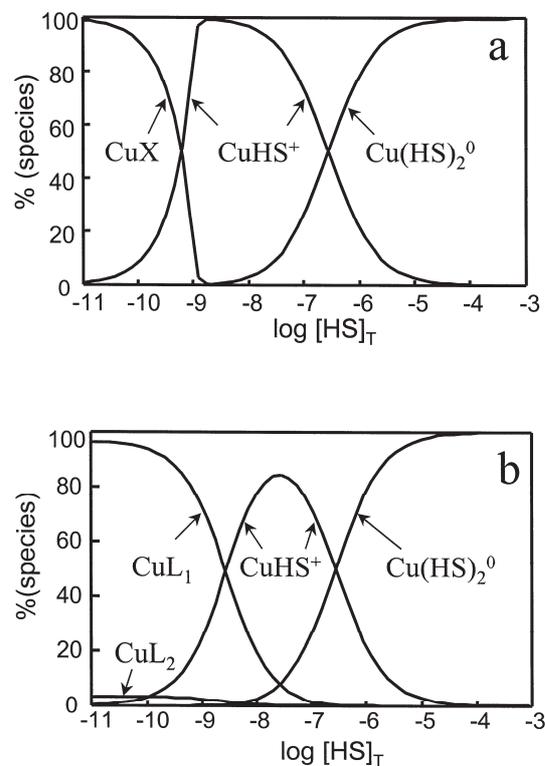
Figure I-15. Diagramme schématique illustrant le recyclage du matériel particulaire en suspension (German et al., 1991).

La stabilisation induite par une complexation soufrée et/ou organique (Schmidt et al., 2007 ; Bennett et al., 2008), la formation de colloïdes et de nanoparticules, rend possible leur stabilisation un certain temps, et donc leur transport à quelque distance de la bouche hydrothermale (Bennett, 2009). Plus de 80% de certains métaux sont ainsi transportés sur le fond par les courants ou bien se dissipent dans la colonne d'eau. Certains métaux, tels le fer et le manganèse, sont transportés à plus d'une centaine de kilomètres du lieu de leur émission (Chin et al., 1994 ; Lupton, 1995 ; Wu et al. 2011). Ils contribuent ainsi aux cycles biogéochimiques globaux des métaux.

### VI.3.2 La complexation inorganique

La zone de mélange se compose de deux régions : l'une anoxique (à la sortie de la cheminée) et l'autre oxique (l'eau de mer).

Les formes réduites du soufre (sulfures  $\text{HS}^-$  et  $\text{S}^{2-}$ ) sont présentes en quantité importantes dans la zone anoxique. Elles constituent des ligands importants pour les métaux. Sans elles, la complexation inorganique des métaux est dominée par les ligands carbonatés et chlorures (*Turner et al., 1981 ; van den Berg, 1984 a*). Al Farawati et van den Berg (1999) ont étudié les constantes de complexation de différents complexes métalliques soufrés dans les eaux marines. Ils ont montré qu'ils forment des complexes stables, inertes chimiquement et de faible solubilité. La figure I-16 montre qu'en l'absence de ligands organiques, le bisulfure de cuivre ( $\text{CuHS}^+$ ) est l'espèce majoritaire du cuivre pour des concentrations en sulfures comprises entre 0,5 et 1000 nM. Ils suggèrent que ces complexes soufrés pourraient jouer un rôle majeur dans la détermination de la géochimie du cuivre sur les limites oxiques–anoxiques en milieu marin. Lorsque les concentrations en sulfures sont supérieures à 1000 nM, les di-bisulfures ( $\text{Cu}(\text{HS})_2$ ) constituent l'espèce majoritaire. Mis en présence de matière organique complexante envers le cuivre, les complexes soufrés sont suffisamment stables pour représenter les formes majoritaires du cuivre même lorsqu'ils sont en faibles quantités (dès 1 nM de sulfures pour 44 nM de ligands organiques).



**Figure I-16. Spéciation du cuivre en fonction de la concentration en sulfures présents, en l'absence (a) et en présence (b) de matière organique complexante.  $[\text{Cu}]_T=1,2$  nM. Dans la figure (b),  $[\text{L}_1]=11$  nM avec  $\log K'_{\text{CuL}_1}=12,2$ , et  $[\text{L}_2]=33$  nM avec  $\log K'_{\text{CuL}_2}=10,2$  (Al Farawati et van den Berg, 1999).**

### VI.3.3 La complexation organique

La matière organique est un agent complexant important envers les métaux. Dans l'eau de mer, les concentrations en cuivre dissous libre sont typiquement réduites de 2 à 3 ordres de grandeur par complexation organique (*Leal et al., 1999*).

En milieu hydrothermal, les concentrations en métaux sont élevées au cœur des panaches et saturent aisément tous les ligands disponibles (*Statham et al., 2005 ; Bennett et al., 2008*). Au fur et à mesure que le panache est entraîné loin du champ hydrothermal, ce rapport métaux/ligands change.

Le panache ne monte pas verticalement ; il est fonction des variations de densité, des conditions de circulation océanique, ainsi que des nombreuses turbulences qui le parcourent (*Lupton et al., 1995 ; German et al., 1998 ; Thurnherr et St. Laurent, 2012*). Ces mouvements vont entraîner l'eau de mer environnante au cœur du panache, et avec elle les éléments qu'elle contient. Parmi ces éléments, l'eau de mer la plus proche du plancher océanique est chargée en ligands complexant les métaux : de l'ordre de 2,5–4,2 nM selon *Bennett et al. (2008)*, soit 1,8 à 6 fois plus que celles rencontrées dans l'océan ouvert (0,7–1,4 nM) (*Boye et al., 2001 ; Cullen et al., 2006*). Dans les premières turbulences du fluide, ces ligands sont susceptibles d'être impliqués dans la spéciation de nombreux métaux dissous. La présence de complexes organiques du cuivre possédant de très hautes constantes de stabilité est avérée en milieu hydrothermal (*Sander et al., 2007, Sarradin et al., 2009, Toner et al., 2009 ; Sander et al., 2011*). La formation de ces complexes permet de stabiliser les métaux en les empêchant de s'agréger à des particules qui les entraîneraient dans les sédiments (*Boye et al., 2005*).

### VI.3.4 La formation de colloïdes

Les phénomènes d'oxydation des métaux entraînent la formation rapide d'oxyhydroxydes métalliques, qui possèdent des propriétés colloïdales. Les travaux de *Boye et al. (2005)* ont montré que, dans l'eau de mer, ces colloïdes représentent 45% des ligands complexant des métaux. Selon *Davydov et al. (2007)*, en milieu hydrothermal, les colloïdes métalliques peuvent à leur tour adsorber des éléments chimiques, dont d'autres métaux, dissous dans l'eau de mer. Ces colloïdes peuvent s'agréger et former de plus larges particules

(*Statham et al., 2005*). Leur coagulation entraîne une croissance de la taille des complexes, jusqu'à leur séparation dans la fraction particulaire (*Bennett et al., 2009*). Ils peuvent également eux-mêmes cristalliser à de hautes températures (103°C pour la chalcocite hexagonale). Des colloïdes recristallisés semblent ainsi accompagner les précipités de sulfures de cuivre qui composent les concrétions sédimentaires sur Logatchev, MAR (*Gablina et al., 2006*).

## VII. Le cuivre en milieu hydrothermal

### VII.1 Introduction

Parmi les différents éléments métalliques, le cuivre est très important dans l'équilibre des écosystèmes. Biodisponible sous forme de cation hydraté  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  et de certains complexes inorganiques et organiques hydrophiles, il est essentiel en faibles quantités (oligoélément), entrant notamment dans la composition de transporteurs d'oxygène et d'enzymes (*Scott et Major, 1972*), mais devient toxique s'il est présent en concentrations trop élevées. A titre d'exemple, en milieu hydrothermal, sa toxicité peut s'exprimer par un effet inhibiteur sur le système de défense enzymatique de la moule *Bathymodiolus Azoricus* (*Company et al., 2004*). Il catalyse également la formation de radicaux libres à l'origine de l'oxydation des constituants cellulaires.

L'exposition des organismes au cuivre ne dépend pas seulement de la concentration mais particulièrement de la forme chimique sous laquelle se trouve cet élément. Coale et Bruland (1988) ont observé que les ligands permettant à des organismes phytoplanctoniques d'incorporer le cuivre sont plus réactifs lorsque le cuivre est hydraté ou sous forme de complexes inorganiques. En milieu oxygène la formation d'oxyanions a également un rôle biochimique important (*Meisch et al., 1977 ; Lilley et al., 1995*).

En milieu hydrothermal, du cuivre est constamment apporté par le fluide (450 L.s<sup>-1</sup> contenant ~ 240 μmol.s<sup>-1</sup>) (*German et al., 2010*). Les travaux de Sarradin *et al.* (2009) ont montré qu'il n'avait pas un comportement conservatif lors du mélange du fluide avec l'eau de mer. La figure I-17 présente un diagramme de mélange du cuivre dissous entre une cheminée hydrothermale (site de Lucky Strike sur la ride médio-Atlantique) et les eaux marines. Le

cuiivre a un comportement non conservatif avec deux zones d'anomalies de concentrations: des anomalies négatives en-dessous d'un pH d'environ 6, dans la zone anoxique du gradient de mélange; et des anomalies positives au-dessus de ce pH, dans la zone oxydative. Les auteurs ont évoqué deux phénomènes pouvant expliquer ce comportement : une précipitation du cuivre dans la zone anoxique, puis la redissolution oxydative d'une partie du métal particulaire dans la zone oxydative, à des pH supérieurs à 6,5.

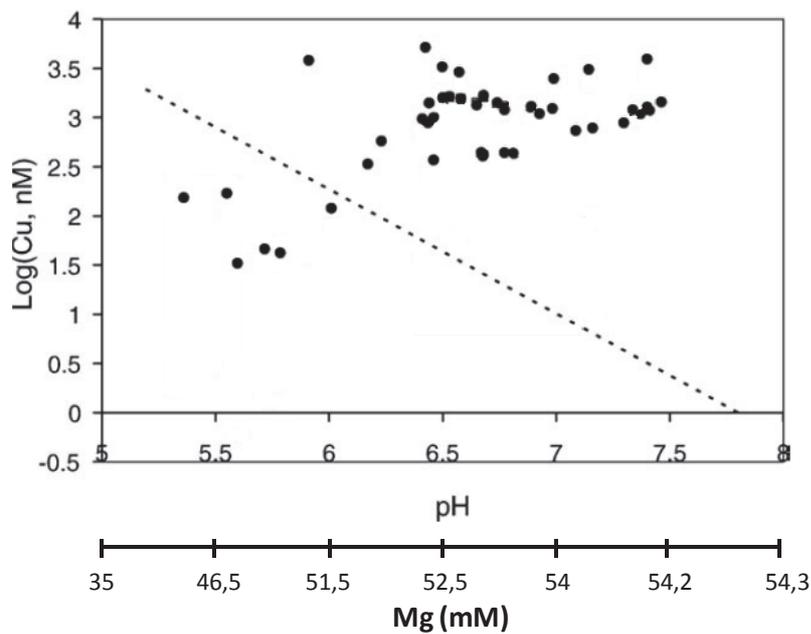


Figure I-17. Distribution des concentrations en cuivre :  $\log[(\text{Cu}, \text{nM})]$  vs pH. L'aire encadrée indique les échantillons présentant le pH le plus faible et la température la plus haute ( $\approx 22^\circ\text{C}$ ) collectés dans une aire d'émission diffuse. La ligne en pointillés représente la dilution théorique du cuivre hydrothermal [pH=4,3, Cu=26  $\mu\text{M}$ , (Charlou *et al.*, 2000)] par l'eau de mer, pH 7,8, Cu=1 nM. (Sarradin *et al.*, 2009)

Leur travail a permis de mettre en évidence que la concentration des formes chimiques du cuivre n'est pas contrôlée par la simple dilution, mais surtout par les variations des différents paramètres chimiques caractérisant le milieu et les équilibres de complexation avec les ligands organiques hydrophiles, hydrophobes (Cu-L) et inorganiques (CuHO<sup>-</sup>, CuCO<sub>3</sub>, Cu(HS)<sup>+</sup>) présents (Edgcomb *et al.*, 2004). Ces équilibres déterminent également le compartiment dans lesquels le métal se répartit : les complexes chargés ou polaires restent dissous en solution, tandis que les complexes neutres précipitent. Le cuivre est le métal le plus sensible à cette précipitation. Du fait de cette réactivité, une description précise de la

spéciation du cuivre à la source et le long du gradient de diffusion du fluide est indispensable à l'interprétation du fonctionnement de l'écosystème.

## VII.2 Influence de la température

La quantité de cuivre dissous, mais aussi les espèces prédominantes du cuivre dépendent de la température du fluide hydrothermal (*Seyfried & Ding, 1992 ; Mei et al., 2013*). En se basant sur des mesures de solubilité de chalcoppyrite, des mesures XAS (spectroscopie d'absorption de rayons X) et des simulations de dynamiques moléculaires, plusieurs auteurs ont montré qu'en-dessous 200°C, les complexes formés sont  $\text{Cu}(\text{HS})$ ,  $\text{CuCl}$  et  $\text{CuCl}_2^-$ . Les simulations prédisent une prédilection des ligands  $\text{HS}^-$  envers le cuivre  $\text{Cu}(\text{I})$ , puis  $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}_2\text{S}$ , mais une plus grande stabilité du complexe mixte  $\text{CuCl}(\text{HS})^-$ . Entre 200°C et 350°C ce sont les complexes linéaires  $\text{Cu}(\text{HS})_2^-$  et  $\text{CuCl}_2^-$  qui sont les plus importants (*Crerar & Barnes, 1976 ; Mountain & Seward, 1999, 2003 ; Etschmann et al., 2010*). A une même température, comme le montre la figure I-18, la prédominance de l'une ou l'autre forme est fonction de la richesse du milieu en chlorures ou en hydrosulfures (*Fulton et al., 2000, Brugger et al., 2007 ; Etschmann et al., 2010 ; Mei et al., 2013*).

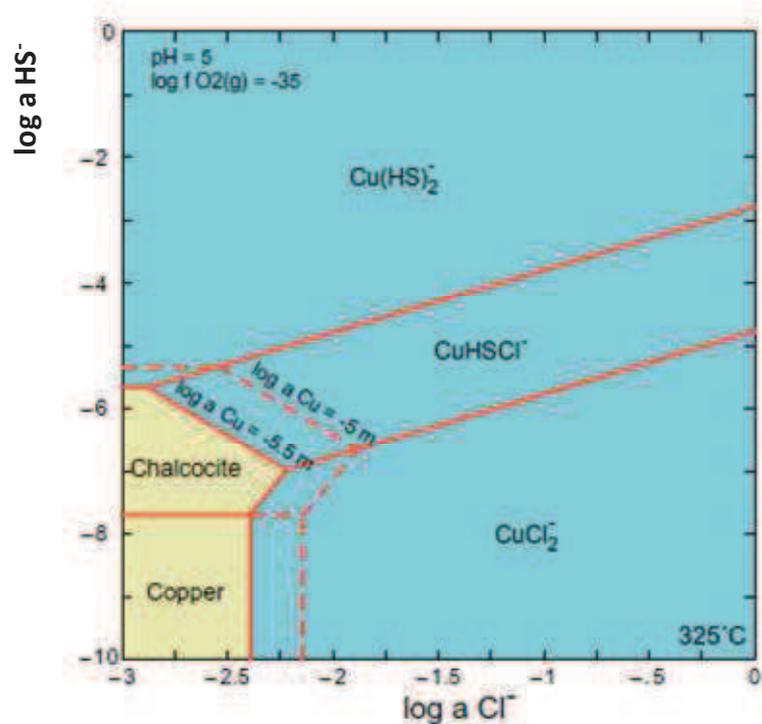


Figure I-18. Espèces  $\text{Cu}(\text{I})$  prédominantes dans le système  $\text{Cu}(\text{I})\text{-Cl}^-\text{HS}^-\text{H}_2\text{O}$  en fonction des activités des ions chlorure et bisulfure à 325°C (*Mei et al., 2013*).

La solubilité du cuivre diminue avec la température. A 500 bar, dans une eau de mer artificielle au contact de chalcopryrite ( $\text{CuFeS}_2$ ), une diminution de la température de  $400^\circ\text{C}$  à  $350^\circ\text{C}$  provoque une diminution de la concentration en cuivre dissous de 60% (Seyfried & Ding, 1992). Dans ces conditions, seules quelques dizaines de  $\mu\text{mol/kg}$  peuvent exister en solution (Seewald et Seyfried, 1990). Se basant sur les travaux de Crerar et Barnes (1976), Seyfried et Ding (1992) avancent que cela est dû à un effet simultané sur les constantes d'hydrolyse des minéraux et sur la stabilité relative des chlorocomplexes.

Lors de l'augmentation de la température, la teneur en cuivre dissous augmente jusqu'à atteindre un palier. Etschmann *et al.* (2010) ont également mis en contact un sulfure de cuivre hydrothermal, la chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), et des ions  $\text{HS}^-$ , dans des conditions de température et de pression similaires et correspondant à celles rencontrées dans le milieu naturel. Les résultats ont montré que la concentration en cuivre dissous augmentait avec la température et atteignait son maximum à  $428^\circ\text{C}$ . L'espèce  $\text{Cu}(\text{HS})_2^-$  prédomine largement. Au-delà de  $475^\circ\text{C}$ , elle décroît brusquement (figure I-19). La chute de densité du fluide qui l'accompagne met en évidence une séparation de phase (cf. V.1.3) et la formation d'une phase vapeur qui entraîne une quantité significative de cuivre sous forme  $\text{Cu}(\text{HS})\text{H}_2\text{S}^0$  (Etschmann *et al.*, 2010).

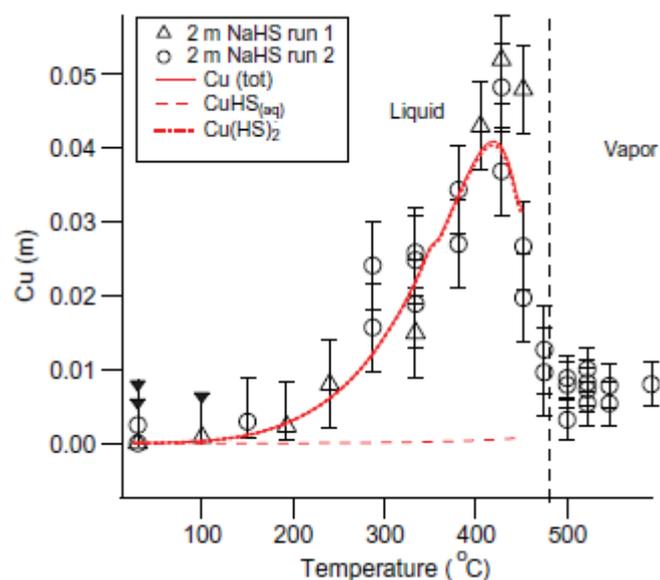


Figure I-19. Solubilité de la chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) dans une solution à 2M NaHS à 600 bar dans la gamme de températures  $25\text{--}592^\circ\text{C}$ . Les triangles et cercles représentent les mesures de deux échantillons de même composition, et la courbe la solubilité calculée. La ligne pointillée représente la limite entre les phases liquide et vapeur, estimée à partir de mesures de densité. (Etschmann *et al.*, 2010)

### VII.3 Caractère redox du milieu

Les expériences de Seyfried et Ding (1992) ont mis en évidence l'effet du caractère oxydant d'un milieu sur la concentration en cuivre dissous (figure I-20). Leurs travaux ont montré que l'augmentation du pouvoir oxydant du milieu entraînait l'augmentation des concentrations en cuivre dissous. Ce dernier point est important lors de la dilution du fluide anoxique avec l'eau de mer oxygène. Il indique que lorsque le milieu devient plus oxydant, une partie du cuivre particulaire, ici sous forme de chalcopysite  $\text{CuFeS}_2$ , est redissous. Le processus de redissolution oxydative a été avancé pour expliquer les mêmes variations des teneurs en cuivre dissous dans le milieu hydrothermal (Metz and Trefry, 2000 ; Dunk and Mills, 2006). La présence de dioxygène dissous entraînerait la redissolution du cuivre précédemment complexé par le soufre réduit (Sarradin et al., 2009).

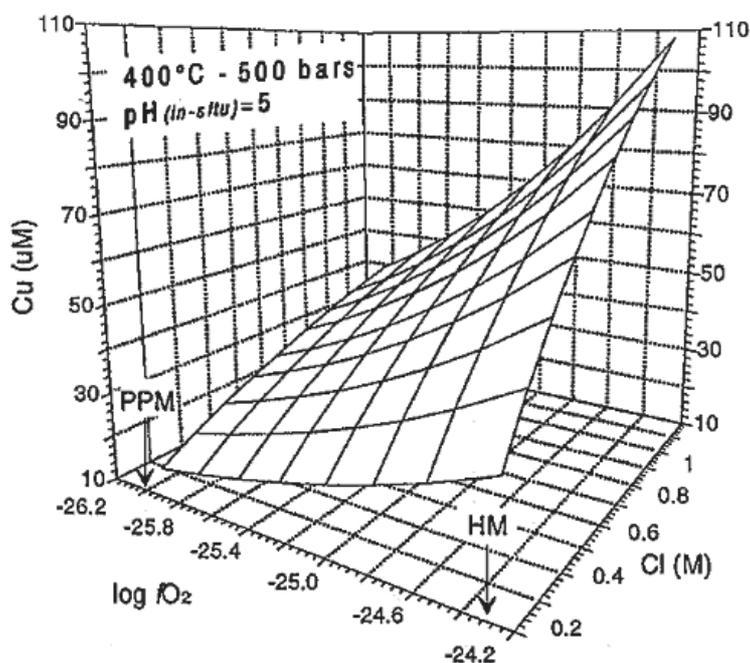


Figure I-20. Rôle du caractère oxydant-réducteur du milieu sur les concentrations en cuivre dissous dans un système chalcopysite/  $\text{NaCl}$  à partir d'un tampon oxydant (KMQ-HMP) et d'un tampon réducteur (KMQ-PPM). Les concentrations en cuivre dissous augmentent lorsque la teneur en chlorures et  $\log f\text{O}_{2(g)}$  augmentent (d'après Seyfried et Ding, 1992).

## VII.4 Ligands

Dans les milieux hydrothermaux, qui sont très pauvres en matière organique et en dioxygène dans la partie chaude de la zone de mélange, les ligands principaux susceptibles de stabiliser le cuivre sous forme dissoute sont l'anion chlorure  $\text{Cl}^-$ , l'anion sulfure  $\text{HS}^-$  et le sulfure de dihydrogène dissous  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$  (*Mountain & Seward, 1999 ; Mei et al., 2013*). Des résultats expérimentaux suggèrent que les complexes Cu-HS seraient plus stables que les complexes Cu-Cl, mais que ce phénomène serait inversé lorsque la température augmente (*Mountain & Seward, 2003 ; Etschmann et al., 2010*). Sarradin *et al.* (2008) ont montré, grâce à l'utilisation de colonnes chromatographiques  $\text{C}_{18}$ , que, dans l'écosystème hydrothermal étudié, le cuivre est probablement à plus de 96% représenté par des complexes inorganiques et organiques hydrophiles dissous. Cette étude a permis de montrer l'importance des complexes inorganiques et organiques hydrophiles polaires sur le comportement de cuivre en milieu hydrothermal. Sander *et al.* (2007) ont montré que l'influence des ligands organiques sur la distribution du cuivre s'exerce même en présence d'un excès de soufre. Deux groupes de ligands de constantes de stabilité différentes ont été observés en utilisant des techniques électrochimiques par redissolution, indiquant la présence de groupes de ligands organiques de natures et de stabilités différentes, mais il n'a pas été montré à ce jour si ces ligands sont des produits de dégradation biologique, s'ils sont synthétisés par des microorganismes afin de conditionner leur environnement (*Loaëc et Guezennec, 1997, 1998*) ou s'il s'agit de molécules organiques formées abiotiquement dans les conditions hydrothermales comme le suggèrent d'autres études (*Schulte et Rogers, 2004 ; Konn et al., 2009*). Leur influence sur la chimie du cuivre n'est pas négligeable : la formation de complexes stables limiterait l'élimination du cuivre dissous par précipitation.

## VII.5 Influence des organismes

L'origine biotique ou abiotique des molécules organiques observées dans les fluides hydrothermaux est incertaine, différents processus menant à la formation de mêmes molécules organiques ayant lieu simultanément (*Konn et al., 2009*). Cependant, d'après Bennet *et al.* (2008), les fluides chauds émis par les sources hydrothermales ne sont pas toujours à l'origine des concentrations en ligands organiques mesurées. Ils avancent que les complexes formés

avec des ligands abiotiques ne sont stables aux températures des fluides que sous des conditions exceptionnelles : lorsque les systèmes hydrothermaux sont basés sur des sédiments (e.g. Guaymas basin, Middle Valley, Juan de Fuca Ridge) (Pearson *et al.*, 2005; Cruse *et Seewald*, 2006) ou bien, dans des environnements sur substrat dur, au niveau de sites basés sur des roches ultramafiques tels que Rainbow (Holm *et Charlou*, 2001). Leurs études montrent que la présence de ligands organiques dans les autres cas proviendrait des flux diffus adjacents.

Dans le système diffus se trouvent des communautés chimiotrophes particulièrement abondantes. Les concentrations en carbone organique dissous mesurées près de ces communautés atteignent des concentrations de 39–69  $\mu\text{M}$ , environ le double de celle des eaux océaniques profondes (Lang *et al.*, 2006). En ce qui concerne le cuivre, les concentrations en ligands complexant ce métal atteignent des concentrations de 0,6  $\mu\text{M}$  (Koschinsky *et al.*, 2006 ; Sander *et al.*, 2007), soit huit fois la concentration totale de cuivre présent (Bennett *et al.*, 2008). Leur rôle peut donc être prépondérant dans la spéciation du métal.

La présence de ces ligands près d'organismes n'est pas spécifique aux milieux hydrothermaux. Dans l'océan de surface, des microorganismes sont capables de modérer la biodisponibilité des métaux en produisant des ligands organiques capables de complexer fortement des métaux ciblés (Morel *et Price*, 2003) selon le mécanisme décrit dans la figure I-21. Il est suggéré qu'un ou plusieurs groupes de microorganismes (tels que *Synechococcus*) régulent biologiquement les ligands organiques afin de maintenir les concentrations en ions cupriques à un niveau favorable à la vie (Coale *and Bruland* 1990 ; Sunda 1988). Leal *et al.* (1999) ont montré que la présence de ligands thiols diminuait la toxicité du cuivre présent dans le milieu envers l'algue marine *E. huxleyi*, indiquant une neutralisation de la biodisponibilité du cuivre jusqu'à ce que la concentration en cuivre n'excède celle du ligand.

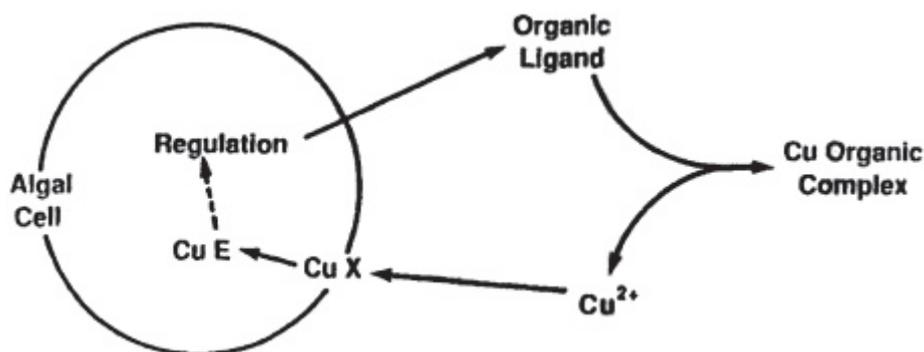


Figure I-21. Modèle conceptuel de la régulation de la concentration d'ion cuprique libre dans l'eau de mer via le relargage par les algues de ligands organiques fortement complexants envers le cuivre. Ces ligands réduisent la concentration en cuivre libre, limitant ainsi l'absorption et la toxicité du cuivre pour la cellule (d'après Morel et Price, 2003).

De même Leal *et al.* 1999 ont mis en évidence une nette corrélation entre les concentrations de cuivre induites dans des cultures de l'algue *Emiliana huxleyi* et la production par cette algue de thiols tels que la glutathione. Les concentrations de thiols qu'elle produit sont équivalentes à celles du cuivre introduit. Par leur pouvoir complexant envers le cuivre, ces thiols peuvent constituer des acteurs majeurs dans les ligands employés par *E. huxleyi* pour se protéger d'une exposition à des concentrations massives de cuivre.

De la même manière, les travaux de plusieurs auteurs suggèrent qu'en milieu hydrothermal, ce type de ligands seraient produits par certains organismes eux-mêmes. Des exopolysaccharides, émis par des bactéries hydrothermales, non seulement permettraient aux bactéries d'adhérer aux cheminées hydrothermales (Nichols *et al.*, 2005), mais disposeraient également de fortes propriétés complexantes envers des métaux potentiellement toxiques. Loaëc *et al.* (1998) ont déterminé des capacités d'absorption pour ces exopolysaccharides allant jusqu'à 316 mg.g<sup>-1</sup> pour le plomb, 154 mg.g<sup>-1</sup> pour le cadmium et 77 mg.g<sup>-1</sup> pour le zinc. En ce qui concerne le cuivre, Jeanthon et Prieur (1990) ont cultivé des communautés de bactéries épibiotiques de l'organisme hydrothermal *Alvinella*, et observé une résistance à ce métal (jusqu'à 130 mg.L<sup>-1</sup>) pour 92,3% des communautés. Ils montrent également qu'un grand nombre des micro-organismes étudiés produisent du sulfure d'hydrogène, un mécanisme connu en tant que processus de détoxification, qui permet d'éliminer les métaux toxiques en les précipitant sous forme de sulfures métalliques (Aiking *et al.*, 1984).

## VIII. Conclusion

Il existe deux types de sources marines profondes, dont les caractéristiques physiques et chimiques principales diffèrent par rapport à celles de l'eau de mer. Les fumeurs hydrothermaux ont des températures élevées, un pH acide et des concentrations importantes en fer, manganèse, cuivre et sulfures. Les suintements froids ont des températures et un pH proches de ceux de l'eau de mer et sont riches en gaz réduits, en hydrocarbures et en saumures.

De nombreuses études ont permis d'acquérir une bonne connaissance de la formation des fluides et de leur comportement chimique à l'intérieur des sources. Il n'en est pas de même lors du mélange de ces fluides avec l'eau de mer. Lorsqu'ils entrent en contact avec les eaux marines, leur mélange entraîne la formation d'un gradient de dilution. Les modifications des conditions physico-chimiques le long de ce gradient déterminent le devenir des éléments chimiques en général et des éléments trace métalliques en particulier.

Peu d'études ont été réalisées sur le cuivre. Elles ont montré le comportement non conservatif de ce métal dans la zone de mélange. La concentration de ses formes biodisponibles n'est pas contrôlée par la seule dilution. Différents paramètres sont susceptibles d'avoir un rôle important : les différents équilibres de précipitation d'hydroxydes et de formes soufrées insolubles, leur reminéralisation, ainsi que par la formation, dissociation et compétition de complexes inorganiques ( $\text{CuHO}^-$ ,  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{HS})_2^-$ ,  $\text{CuCl}_3^-$ ,  $\text{CuCl}(\text{HS})^-$ , ...) et organiques (Cu-L) présents dans le milieu. Dans ce contexte, plusieurs questions se posent concernant la spéciation du cuivre dans ce type d'écosystèmes :

- Quelle(s) technique(s) mettre en place pour rechercher l'existence de différents types de complexes sans modifier l'échantillon ?
- Quels sont les échanges entre les différentes fractions particulaire, colloïdale et dissoute ?
- Quelle est l'influence des ligands organiques, des sulfures et du dioxygène sur la spéciation du cuivre le long du gradient de dilution ?

## Chapitre II : Matériel et méthodes

---



## I. Cadre de l'étude

Les travaux ont été conduits dans le bassin de Guaymas, qui possède des sources hydrothermales et des suintements froids, et dans le champ hydrothermal Lucky Strike, qui possède des sources hydrothermales. Ces deux sites présentent des contextes géologiques et biologiques particuliers.

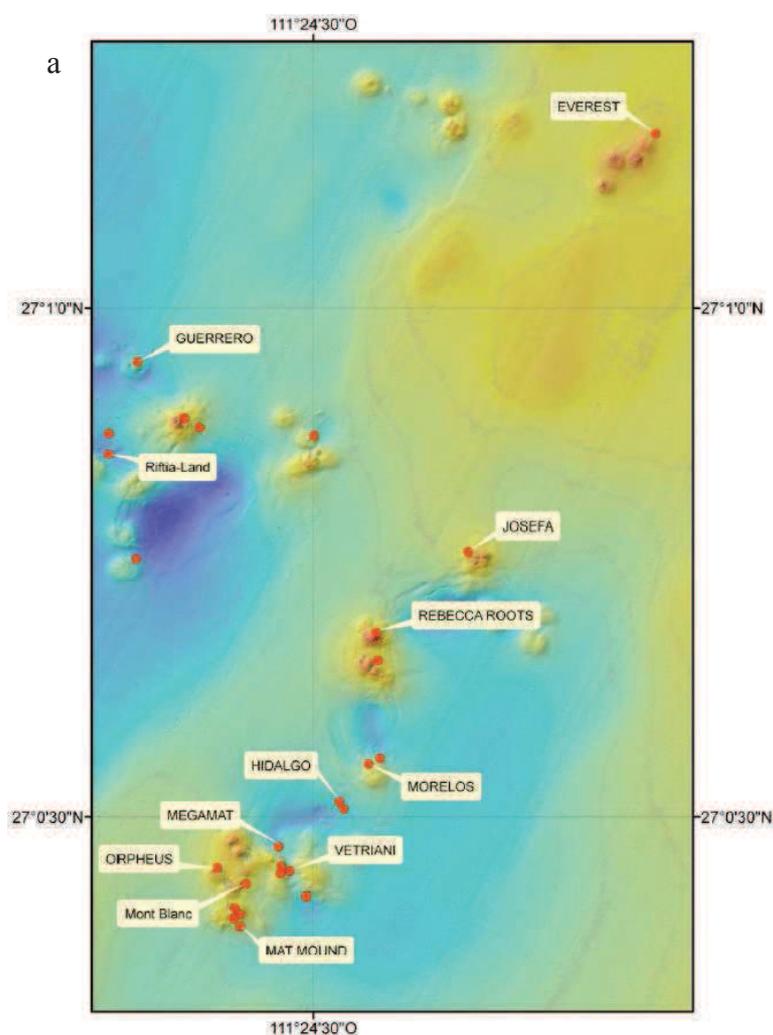
### I.1 Le bassin de Guaymas

Le bassin de Guaymas est situé au centre du Golfe de Californie, entre le Mexique au Nord-Ouest et la péninsule de Basse Californie à l'Est, sur la dorsale du Pacifique Oriental. Le Golfe de Californie est long d'environ 1 500 km et large d'environ 150 km. Le bassin de Guaymas mesure, lui, environ 250 km de long, 50 km de large et 2 000 m de profondeur (*Lawver et al., 1973*). Deux particularités importantes le caractérisent.

La première de ces particularités est sa richesse en sédiments. Le Golfe de Californie accueille l'embouchure de plusieurs fleuves : le Rio Sonora, le Rio Matape, le Rio Yaqui, le Rio Mayo, le Rio Fuerte et le fleuve Colorado. Ils sont source d'apports terrigènes et volcaniques. Le désert de Sonora est également source de particules via le transport atmosphérique (*Dean et al., 2004*). Enfin la production biologique de surface est très importante et génère un flux de  $0,24 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  de carbone organique particulaire (*Curray et Moore, 1982 ; Von Damm et al., 1985 ; De la Lanza-Espino et Soto, 1999 ; Dean et al., 2004 ; Thunell et al., 2007*). Le fond du bassin de Guaymas est ainsi recouvert d'une couche sédimentaire de 400 à 500 m d'épaisseur.

La seconde particularité du bassin de Guaymas est la cohabitation de sources hydrothermales et de suintements froids. Il existe deux zones hydrothermales actives: la Dépression Sud et la Dépression Nord. A une soixantaine de kilomètres de la Dépression Sud, et à seulement quelques kilomètres de la Dépression Nord, se trouve une zone d'émission de fluides froids : la marge de Sonora (*Simoneit et al., 1990*). Les prélèvements ont été choisis de façon à représenter les deux types d'écosystèmes.

Les prélèvements ont été conduits durant la campagne BIG (Godfroy A., Laboratoire de Microbiologie des Environnements Extrêmes, Ifremer Brest) sur le navire océanographique l'Atalante en 2010, du 30 Mai au 9 Juillet. Les objectifs généraux de la campagne étaient d'étudier l'effet des gradients physico-chimiques sur les diverses communautés de macro et micro-organismes. En ce qui concerne ce travail, cinq séries d'échantillons ont été choisies sur différents sites le long des sources hydrothermales et des zones de suintements froids (Mat Mound, M27, MegaMat, Hidalgo et Rebecca's Roost), afin d'avoir un ensemble représentatif des conditions chimiques autour des assemblages de faune. Ces sites sont représentés sur les cartes ci-dessous (figure II-1) et présentés dans le tableau II-1 ci-après.



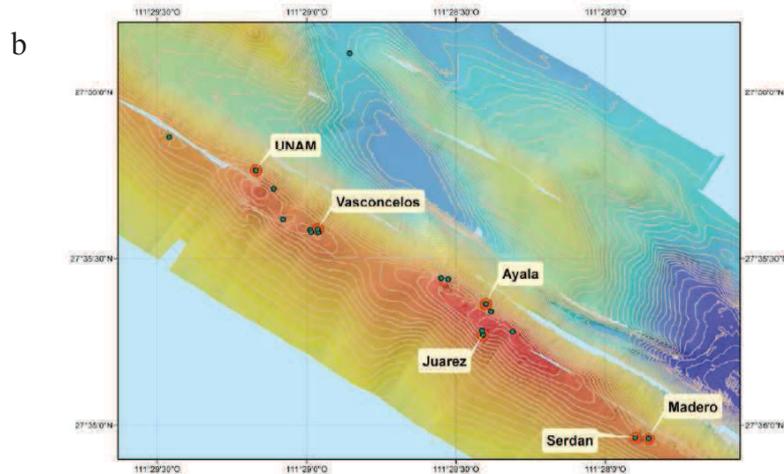
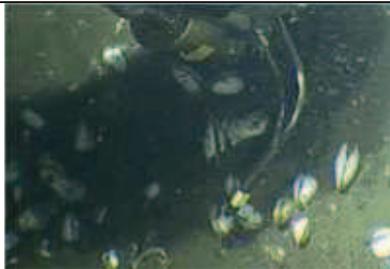
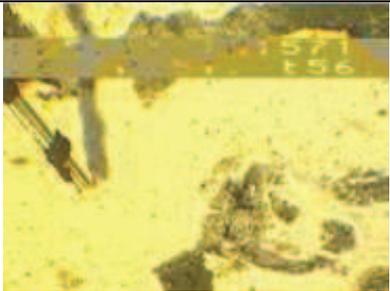


Figure II-1. Sites de prélèvements dans les sources hydrothermales (a) et les zones de suintements froids (b) du bassin de Guaymas (Ondréas *et al.*, *in prep.*).

Tableau II-1. Sites de prélèvements réalisés dans le bassin de Guaymas. Photos : Nautile (campagne BIG) ©Ifremer 2010.

Site	Latitude	Longitude	Profondeur	Environnement	Photographie du site
<b>Sources hydrothermales (Southern Through)</b>					
Hidalgo	27°00.546 N	111°24.420 W	2007 m	Calyptogena (Vesocomyidae)	
Mat Mound	27°00.385 N	111°24.576 W	2003 m	Tapis microbiens (Beggiatoa) et <i>Riftia Pachyptila</i>	
Mega Mat	27°00.343 N	111°24.571 W	2010 m	Tapis microbiens (Beggiatoa)	

Site	Latitude	Longitude	Profondeur	Environnement	Photographie du site
Rebecca's Roost	27°00.680 N	111°24.411 W	1992 m	<i>Alvinella pompejana</i>	
<b>Suintements froids (marge de Sonora)</b>					
Ayala	27°35.361 N	111°28.399 W	1562 m	Calyptogena (Vesicomomyidae)	
Juarez	27°35.275 N	111°28.411 W	1561 m	Siboglinidae (Annelida)	
Out Axis	27°25.488 N	111°30.080 W	1849 m	Substrat nu	
Vasconcelos	27°35.586 N	111°28.964 W	1573 m	Tapis microbiens (Beggiatoa)	

## I.2 Le champ hydrothermal Lucky Strike

Le champ hydrothermal Lucky Strike a été découvert en 1993. Sa profondeur moyenne est de 1700 m. Il est situé dans le cratère d'un mont sous-marin situé au Sud-Ouest des Açores qui forme le centre d'un segment de dorsale de 65 km de long près du 37°N de la dorsale médio Atlantique. Il est constitué d'un lac de lave entouré d'édifices hydrothermaux actifs (figure II-2) (*Fouquet et al., 1995*). La chimie du segment est influencée par la présence d'une chambre magmatique peu profonde. De nombreuses sources hydrothermales sont présentes sur une surface d'au moins 2 100 m<sup>2</sup> alentour. Les morphologies de ces sources sont variées. Elles peuvent être des cheminées dans lesquelles les fluides produits ont des températures comprises entre 170 et 212°C, des fumeurs noirs dont les températures atteignent 333°C ou des émissions diffuses dont les températures s'élèvent à ≈20°C. Les fumeurs situés les plus au nord rejettent des fluides plus froids. Ils ont des chlorinités plus élevées et des volumes de gaz dissous plus faibles. A l'inverse, les fumeurs les plus au sud sont plus chauds. Leur chlorinité se trouve 20% sous celle de l'eau de mer et leurs volumes de gaz dissous sont plus élevés, suggérant qu'une séparation de phase influence leur composition (*Langmuir et al., 1997 ; Charlou et al., 2000*). La chimie des fluides, la présence de vestiges des dépôts de sulfures sur le mont hydrothermal et les relations entre les fumeurs actifs et les substrats de basalte et de soufre alentour suggèrent que le système hydrothermal a une longue histoire et peut avoir été récemment réactivé. Des dépôts blancs de sulfates anhydres de calcium (anhydrite) et de barium couvrent les environs des cheminées (*Sarradin et al., 2009*).

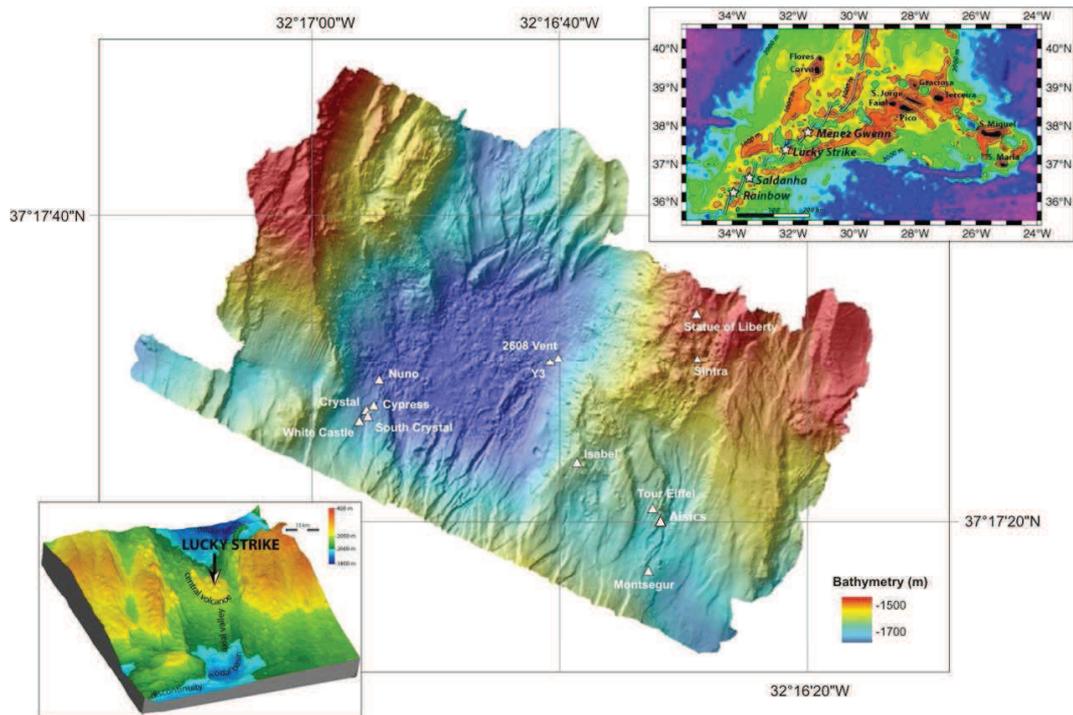


Figure II-2. Bathymétrie haute résolution MMR du champ hydrothermal Lucky Strike (Ondreas et al., 2009). Les sites hydrothermaux les plus connus sont indiqués. Ils proviennent des enregistrements des plongées effectuées durant les campagnes LUSTRE, DIVA, EXOMAR et MOMARSAT, ainsi que de la littérature (Charlou et al., 2000). NWC : Northwest Volcanic Cone ; NEC : Northeast Volcanic Cone (Scheirer et al., 2000; Humphris et al., 2002).

La grande majorité des sites actifs sont colonisés par des moulières importantes de l'espèce *Bathymodiolus azoricus*, vivant en symbiose avec des bactéries abritées dans leurs branchies. La faune est également constituée de crevettes endémiques (*Mirocaris fortunata*), de tapis microbiens filamenteux blancs, de crabes, de polynoidae et de copépodes (figure II-3) (Desbruyères et al., 2001 ; de Busseroles et al., 2009 ; Cuvelier et al., 2011). Ne bénéficiant pas de lumière pour effectuer la photosynthèse, cet écosystème se développe grâce à l'intervention de bactéries chimiosynthétiques, qui vont utiliser les composés réduits, tels que  $H_2S$  et  $CH_4$ , présents dans le fluide pour produire la matière organique à la base de la chaîne trophique (Desbruyères et al., 2001). La faune possède également les premiers oursins hydrothermaux reportés.

Les deux campagnes océanographiques MoMARSAT 2010 (Sarradin P.-M., Laboratoire Environnement Profond, Ifremer Brest) et MoMARSAT 2011 (Cannat M., Laboratoire de Géosciences Marines, IPG Paris) se sont déroulées à bord du navire océanographique (R/V) de l'Ifremer : le *Pourquoi Pas ?*, équipé du submersible téléguidé (ROV) Victor 6000. Lors de ces campagnes, 13 plongées de prélèvements ont été effectuées,

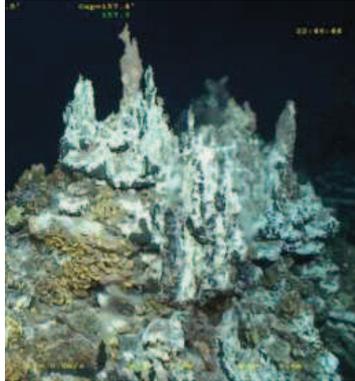
permettant de collecter 120 échantillons dans ces zones de mélange. Les sites sur lesquels les prélèvements ont été effectués sont présentés dans le tableau II-2 ci-dessous.

Des prélèvements éloignés des sites hydrothermaux ont également été réalisés dans des zones d'eaux profondes : pleine eau (1 062m et 1 000m) et près du plancher océanique (1 735m). Enfin des prélèvements ont été effectués près des différents organismes colonisant chaque site.



**Figure II-3. Crabes, moules et crevettes sur un édifice hydrothermal par 1 689 mètres de profondeur. Photo Victor, ©Ifremer (MOMARSAT 2011).**

**Tableau II-2. Sites de prélèvements réalisés dans le champ hydrothermal Lucky Strike. Photos : Victor (campagne MoMARSAT) ©Ifremer 2011.**

Site	Latitude	Longitude	Profondeur	Environnement	Photographie du site
Aisics	37°17,3332 N	32°16,5312 W	1 689 m	Pauvre en faune (modioles, crevettes)	
Cypress	37°17,4467 N	32°16.8628 W	1 737 m	Deux versants différents : l'un sur lequel se trouvent les fumeurs (substrat = tapis microbien ou anhydres), l'autre abritant la faune (modioles, tapis bactériens, crevettes, crabes, polynoïdae, copépodes)	
Tour Eiffel	37°17,3605 N	32°16,5560 W	1 688 m	Site non colonisé (substrat = cendres). Deux diffuseurs y ont été échantillonnés : un diffuseur principal (fort débit) et un second plus petit.	
Y3	37°17,5127 N	32°16,6679 W	1 734 m	Tapis microbiens, modioles, crevettes, cataetix	

## II. Prélèvements et conditionnement des échantillons

### II.1 Prélèvements

Les caractéristiques des trois campagnes effectuées sont présentées dans le tableau II-3.

Tableau II-3. Caractéristiques des campagnes de prélèvements effectuées.

	<b>BIG 2010</b>	<b>MoMARSAT 2010</b>	<b>MoMARSAT 2011</b>
<b>Contexte géologique</b>	Dorsale du Pacifique Oriental	Dorsale médio-Atlantique	Dorsale médio-Atlantique
<b>Site</b>	Bassin de Guaymas	Lucky Strike	Lucky Strike
<b>Dates de la campagne</b>	29/05/2010–09/07/2010	01/10/2010–16/10/2010	28/06/2011–23/07/2011
<b>Nombre de plongées</b>	13	4	9
<b>Nombre de prélèvements</b>	68	48	94
<b>Submersible</b>	Nautile	Victor 6000	Victor 6000

Les prélèvements ont été effectués à l'aide du préleveur en eaux profondes PEPITO installé sur le ROV Victor 6 000 (figure II-4). Cet échantillonneur pouvant prélever jusqu'à 6 000 m de profondeur a été légèrement modifié par rapport à sa configuration initiale (*Sarradin et al., 2007*) et adapté à un système de conditionnement par poches de 2 L (Fenwal Europe sprl, Belgium) en remplacement des bouteilles Titane/PEEK. Les volumes morts sont très faibles afin de minimiser la contamination entre les échantillons. Les échantillons d'eau de mer sont prélevés à travers une canule en titane et Tygon par pompage. Les différents échantillons sont ensuite dirigés vers une série de 15 poches médicales (Baxter Fenwal 2L transfer packs, Sterile/NP-FP, R4R2041).

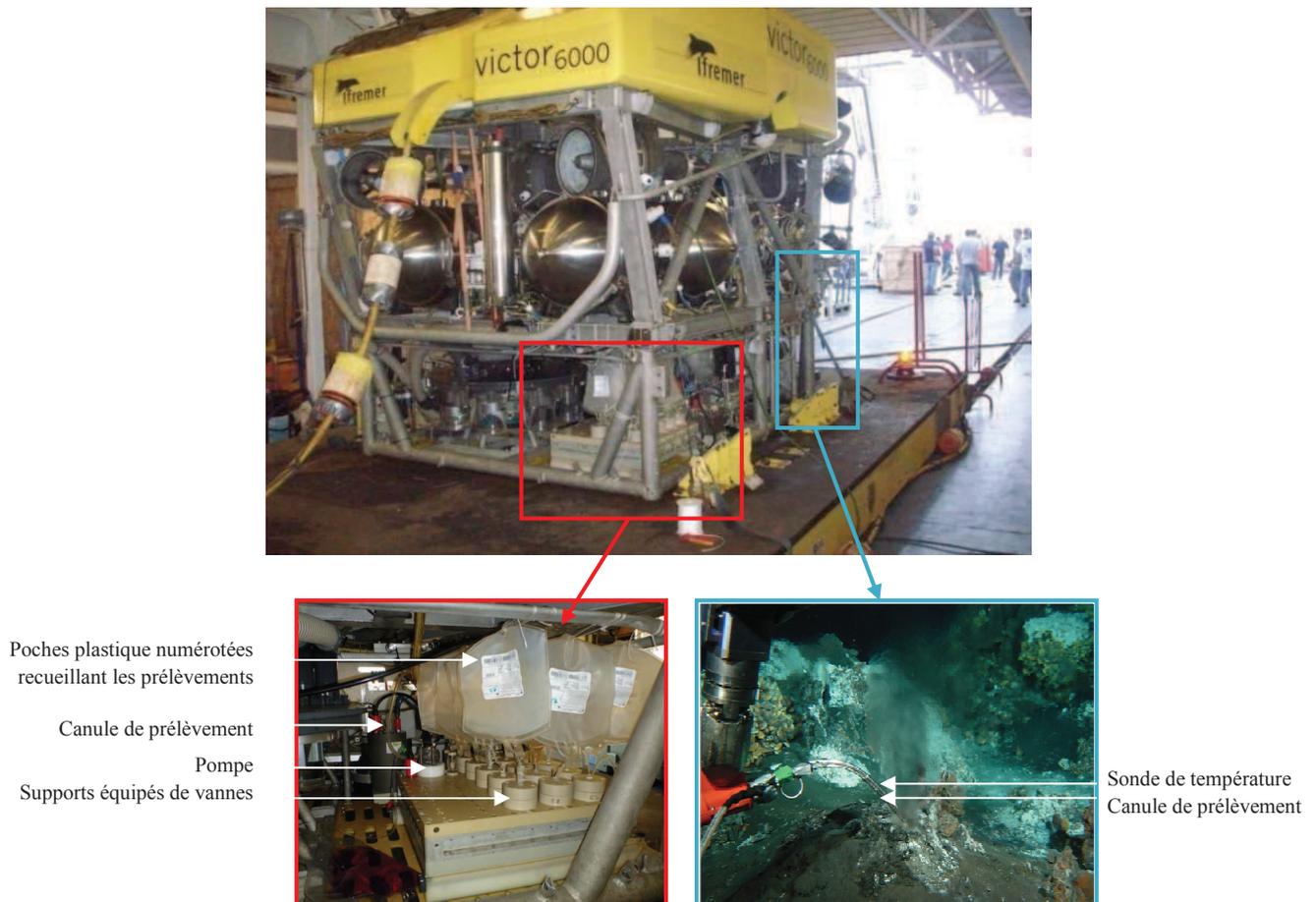
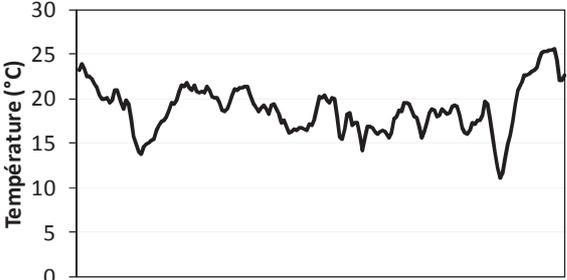
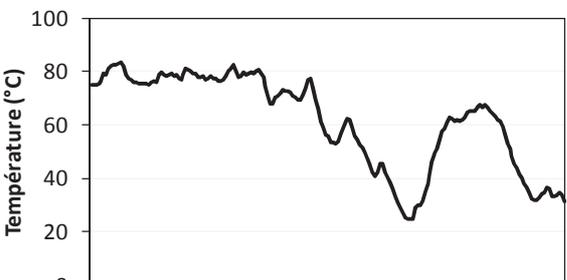


Figure II-4. Dispositif de prélèvement PEPITO positionné sur le ROV (photos Aumond 2010 et 2011) et extrémité extérieure de la canule manipulée par le ROV lors d'un prélèvement (photo Victor, ©Ifremer 2011).

Les points de prélèvements ont été choisis afin de décrire les zones de mélange du fluide hydrothermal avec l'eau de mer au niveau de plusieurs diffuseurs. La température a été choisie comme indicateur du niveau de dilution au cours des prélèvements. Plusieurs auteurs la désignent comme un paramètre semi-conservatif, c'est-à-dire un paramètre n'étant pas affecté de façon significative par des phénomènes secondaires lors de la dilution (*Charlou et al., 1991; Sarradin et al., 2005*). Elle permet de rendre les échantillons aussi représentatifs que possible du gradient de mélange. Les prélèvements sont idéalement effectués dans des plages de températures de 10°C, qui augmentent du froid (4°C) vers le chaud (100°C). En pratique, les variations de température peuvent être importantes lors d'un prélèvement. Le fluide émis perd plusieurs dizaines de degrés en quelques centimètres, alors qu'il est difficile de maintenir la canule immobile sur un point fixe avec autant de précision. La turbulence du fluide, intense près de la bouche hydrothermale, provoque également des variations

importantes de la température sur un même point. Pour chaque échantillon, deux minutes sont nécessaires pour prélever le volume de 500 mL minimum nécessaire aux analyses prévues. Un exemple des variations de température enregistrées lors de l'échantillonnage du site Cypress est présenté dans le tableau II-4. La mesure ultérieure d'un traceur de dilution permet de compenser ces variations en resituant l'échantillon dans le gradient.

**Tableau II-4. Variations de température enregistrées lors d'une série d'échantillonnage (plongée 450 sur l'édifice Cypress, le 04/07/2011).**

Heure	Echantillon	Plage de températures (°C)	Température moyenne (°C) (n = 191)	Ecart-type (°C)	Exemples de graphes des variations enregistrées lors des prélèvements
1:27:18	450 A1	3-12	7	2	 <p>— Prélèvement 450 B1</p>  <p>— Prélèvement 450 D3</p>
1:32:29	450 A2	5-15	9	3	
1:38:56	450 A3	6-21	14	4	
1:43:12	450 B1	11-26	19	3	
1:52:10	450 B2	11-23	17	3	
1:59:16	450 B3	21-34	28	3	
2:07:46	450 C1	8-44	31	8	
2:12:42	450 C2	22-44	36	5	
2:18:15	450 C3	40-53	48	3	
2:26:57	450 D1	34-67	55	7	
2:32:07	450 D2	50-76	65	6	
2:38:12	450 D3	24 -84	62	18	
2:48:37	450 E1	59-95	80	8	
2:54:40	450 E2	68-105	90	10	
3:00:02	450 E3	100-127	118	5	

## II.2 Procédure de rinçage

L'ensemble du matériel de prélèvement a été rincé au préalable selon la procédure suivante :

- **Sur le pont, lavage du bloc principal (surface extérieure) :**

Le lavage de l'appareil est réalisé en utilisant de l'eau milli-Q<sup>®</sup> et le détergent micro-90<sup>®</sup> (Cole-Parmer<sup>®</sup>) dilué à 2%, à l'aide d'une petite brosse pour détacher les particules. Il est ensuite rincé abondamment à l'eau milli-Q<sup>®</sup>.

- **Au laboratoire sec, lavage des supports :**

Les supports des poches sont lavés avec de l'eau milli-Q<sup>®</sup> et au micro-90<sup>®</sup> (2%), à l'aide d'une petite brosse pour détacher les particules de la surface extérieure. La surface extérieure est ensuite rincée à l'eau milli-Q<sup>®</sup>.

Le tube souple est rincé par circulation d'eau milli-Q<sup>®</sup> acidifiée à pH = 2 pendant 30s environ. Il est ensuite rincé de la même façon avec de l'eau milli-Q<sup>®</sup>.

- **Au laboratoire sec, lavage des poches :**

Chaque poche est remplie au cinquième avec de l'eau milli-Q<sup>®</sup> acidifiée à pH = 2, agitée et vidée. Cette opération est répétée trois fois. Le rinçage est effectué de la même façon avec de l'eau milli-Q<sup>®</sup>.

Un petit volume d'eau milli-Q<sup>®</sup> est maintenu dans la poche avant de la fixer sur le ROV. Il permet d'éviter la présence d'air dans le tube souple, qui le compresserait lors des plongées.

- **Sur le ROV, lavage du bloc principal (voies intérieures) :**

Le bloc principal de PEPITO (sans les supports) et son alimentation sont placés sur le ROV et connectés au PC.

La canule de prélèvement du ROV est plongée dans un réservoir d'eau milli-Q<sup>®</sup>. Les cycles de rinçage suivants sont alors effectués :

- Par rampe (3 min)
- Par poche (3 min)

Lors du rinçage des voies, l'eau chargée en particules qui est expulsée (provenant de la plongée précédente) est évacuée au fur et à mesure à l'aide d'une brosse propre.

- **Sur le ROV, pendant l'échantillonnage :**

Les rampes sont rincées par circulation d'eau de mer (3 min) avant d'arriver sur site. Sur site, chaque échantillonnage est précédé du rinçage de la rampe avec l'échantillon (3 min).

## II.3 Conditionnement des échantillons

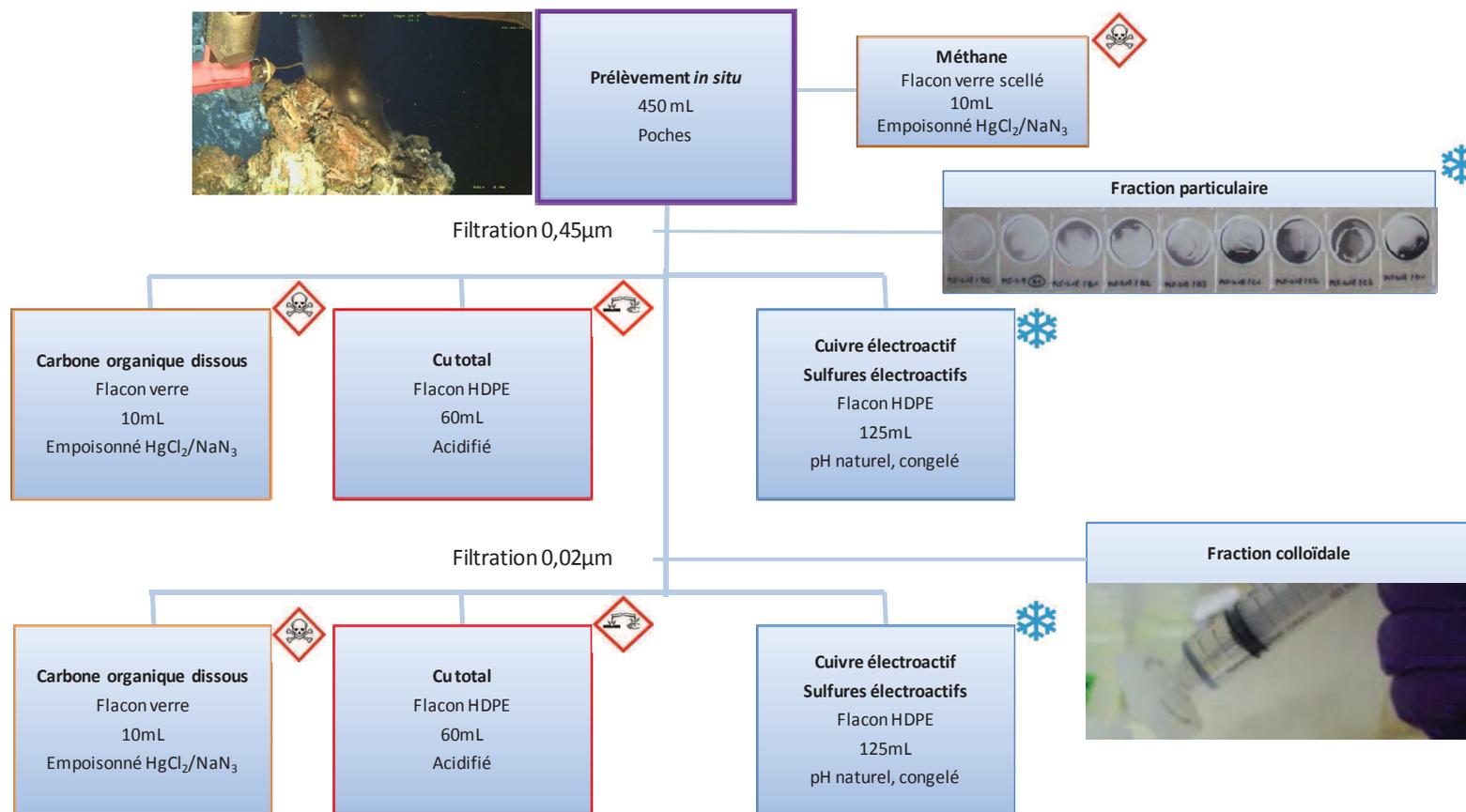
La récupération des échantillons s'effectue à bord dès la remontée du ROV. Les poches sont transportées dans le laboratoire d'analyse sec du navire (laboratoire propre, P 100 000 ; ISO8). Une mesure de pH est immédiatement effectuée à l'aide d'un pHmètre Metrohm calibré à l'aide de solutions tampons NBS pH = 4 et pH = 7. Afin de séparer les particules en suspension de la fraction dissoute, les échantillons sont alors immédiatement filtrés à 0,45  $\mu\text{m}$  (filtre membrane Millipore<sup>®</sup> HATF). Pour les campagnes MoMARSAT 2010 et MoMARSAT 2011, une partie du filtrat est ensuite filtrée à 0,02  $\mu\text{m}$  (Millipore<sup>®</sup> VSWP) afin de retenir la fraction colloïdale. Lors de l'analyse d'une eau naturelle, il est généralement admis que le terme « dissous » fait référence à la fraction pouvant passer à travers une membrane filtrante de 0,45  $\mu\text{m}$  (parfois 0,2  $\mu\text{m}$ ). Ce critère purement conventionnel a été appliqué pour des raisons pratiques. En réalité, une telle fraction peut contenir des macromolécules, dont des colloïdes. Selon l'IUPAC (1997), les colloïdes sont des molécules ou des particules polymoléculaires dispersées dans un milieu et ayant, au moins dans une direction, une dimension comprise entre 1 nm et 1  $\mu\text{m}$ . Pour des raisons pratiques, il n'est pas possible de filtrer avec un diamètre de pores de 1 nm. A défaut, il sera admis ici que la fraction colloïdale est celle retenue après passage de l'échantillon sur un filtre de diamètre de pores 0,02  $\mu\text{m}$ , et que la fraction réellement dissoute correspond au filtrat de cette filtration.

Le schéma II-1 présente les fractions obtenues et leur stockage.

Une première partie des échantillons est acidifiée à pH = 2 (HCl Suprapur<sup>®</sup>, Merck) et mise au réfrigérateur (4°C) en vue de la mesure du cuivre total dissous. Une seconde partie est conservée à pH naturel et congelée (-20°C) afin d'étudier les interactions du cuivre avec les autres espèces en solution. Des échantillons sont empoisonnés à l'azide de sodium et ont fait l'objet d'études complémentaires réalisées dans les laboratoires de l'Ifremer et de l'Université de Toulon pour l'analyse du méthane et du carbone organique dissous. Enfin des paramètres seront mesurés *in situ* grâce à une sonde de température fixée sur la canule de prélèvement et d'analyseurs *in situ* (sulfure, fer et dioxygène).

Schéma II-1. Schéma des filtrations et traitements réalisés sur les échantillons prélevés. Tous les échantillons sont conservés dans des flacons rincés au préalable à l'eau Milli-Q® pH = 2 et à l'eau Milli-Q®.

Les pictogrammes indiquent le type de traitement de l'échantillon : ❄️ congelé à pH naturel ; ⚠️ acidifié à pH = 2 (HCl) et conservé au frais (4°C) ; ☠️ empoisonné avec 10 µL de chlorure mercurique HgCl<sub>2</sub> (campagne 2010) ou d'azide de sodium NaN<sub>3</sub> (campagne 2011).



Il est important de préciser que la spéciation du cuivre n'est pas effectuée dans les conditions de l'*in situ*. Nos résultats décrivent l'échantillon dans les conditions du laboratoire, à température et pression ambiantes et en présence d'air, oxydant le milieu. Les échantillons hydrothermaux proviennent d'un milieu réducteur, dans lequel la température et la pression sont élevées. La zone de mélange entre le fluide hydrothermal et l'eau de mer est dynamique, un échantillon prélevé dans cette zone ne se trouve pas à l'équilibre chimique et sa composition évolue potentiellement avec le temps. De plus, lors de la remontée des échantillons vers la surface, des phénomènes tels que des dégazages, des précipitations ou des modifications de pH peuvent affecter leur composition. Lors des filtrations et des analyses, les échantillons se trouvent en contact avec l'environnement oxydant de l'air. Il n'existe actuellement pas de système de prélèvement permettant de maintenir les échantillons dans les conditions *in situ* du prélèvement à l'analyse et d'éviter ces phénomènes. Les mesures faites au laboratoire, à température et pression ambiantes et dans des conditions oxydantes, sont les plus proches qu'il est actuellement possible de faire de la composition du milieu.

### **III. Mesure des paramètres physico-chimiques**

#### **III.1 Température**

La mesure de la température a été effectuée *in situ* lors des prélèvements avec la sonde de température présente sur le ROV Victor 6000. Elle peut mesurer des températures comprises entre - 5°C et + 500°C. Sa précision est de 0,1°C sur la gamme - 5°C à 50°C et de 1°C sur la gamme 50°C à 500°C. La sonde est accolée à la canule de prélèvement, ce qui permet d'avoir une indication sur le degré de dilution du fluide hydrothermal auquel nous nous trouvons lors du prélèvement.

#### **III.2 pH**

Les mesures du pH ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre (Mettler Toledo<sup>®</sup>) de précision  $\pm 0,01$  unité de pH. L'électrode utilisée est une électrode combinée (Ingold<sup>®</sup>) pour

les milieux riches en sulfures. Les mesures ont été réalisées à 25°C après la calibration avec des tampons NBS (pH = 4 et 7). L'eau de mer ayant une force ionique élevée ( $I \approx 0,66$  M) par rapport à celle des tampons NBS ( $I < 0,1$  M), la mesure de pH est faite dans l'échelle de pH NBS et a un décalage par rapport au pH lié à l'activité des ions  $H^+$ . Ce décalage est tel que  $pH_{NBS} \approx pa_H - 0,076$ .

### III.3 Dioxygène dissous

Les concentrations en dioxygène dissous sont mesurées *in situ* à l'aide d'une optode 3830 (Aanderaa Data Instruments, Norvège ; [www.aadi.no](http://www.aadi.no)) couplée à un datalogger NKE. L'optode est basée sur un principe nommé « dynamic luminescence quenching ». Ce principe est détaillé par Tengberg *et al.* (2006). Il est lié à la capacité de certaines molécules à influencer la fluorescence d'autres molécules (luminophores). Dans le cas du dioxygène, le luminophore utilisé est une molécule de porphyrine-platine. Cette molécule entre dans un état excité après l'absorption d'un photon possédant une énergie assez élevée. Pour retourner à son état initial, le luminophore a deux possibilités : (i) sans  $O_2$ , après un certain temps il émettra un photon de plus basse énergie, et (ii) avec  $O_2$ , il transférera une partie de son énergie d'excitation à la molécule  $O_2$ , avec laquelle il est entré en collision, limitant l'émission de photons par le luminophore. En conséquence, si  $O_2$  est présent l'effet de la fluorescence est éteint. La quantité de lumière renvoyée dépendra donc de la concentration en  $O_2$ .

L'optode est un capteur comprenant une partie optique, une sonde de température et l'électronique nécessaire (un microprocesseur avec une capacité de traitement du signal digital) pour traiter les signaux et sortir les valeurs absolues de dioxygène compensées par la température (en  $\mu M$  ou en % saturation). Ce capteur est utilisable pour une température comprise entre 0 et + 40°C et une profondeur entre 0 et 6 000 m. Sa structure est en titane. Il mesure 86 mm et a un diamètre de 36 mm. Deux types de sortie sont disponibles : (i) SR10 contrôlé par le datalogger pour une utilisation de l'optode en autonomie et (ii) RS232 pour se brancher sur un PC pour une utilisation de l'optode au laboratoire.

Lors de l'utilisation de l'optode en autonomie, le logiciel Winmemo est employé afin de programmer la fréquence de mesure de l'optode. Lors de l'utilisation de l'optode au laboratoire, le logiciel « Docklight » (HyperTerminal) est employé afin de réaliser des

opérations sur l'optode comme la calibration ou la programmation d'une optode sans passer par un datalogger.

Le tableau II-5 ci-dessous détaille les performances de l'optode 3830 utilisée lors de cette mission.

**Tableau II-5. Performances de l'optode 3830 (Aanderaa, 2007).**

<b>Canal 1 : Dioxygène</b>		
	Concentration O <sub>2</sub>	% saturation
<b>Gamme de mesure</b>	0–500 µM	0–120%
<b>Résolution</b>	< 1 µM	0,4%
<b>Précision</b>	< 8 µM ou 5% si la valeur est plus élevée	< 5%
<b>Temps de stabilisation (63%)</b>	< 25 s	
<b>Canal 2 : Température</b>		
<b>Gamme de mesure</b>	0 à > 36°C	
<b>Résolution</b>	0,01°C	
<b>Précision</b>	± 0,05°C	
<b>Temps de stabilisation</b>	< 25 s	

Une calibration de l'optode régulière est nécessaire pour éviter toute dérive de l'appareil. Cette calibration se réalise dans de l'eau douce (0 de salinité) avec deux points : le zéro de dioxygène et le 100%. Le zéro de dioxygène est réalisé avec une solution saturée de sulfite de sodium (préparée à partir de sulfite de sodium solide, VWR BDH Prolabo<sup>®</sup>) et sous agitation. Le 100% de dioxygène est réalisé avec de l'eau du robinet sous bullage d'air et agitation. La pression atmosphérique doit également être prise en compte et rentrée dans les paramètres de l'optode avant la calibration. Un logiciel « Docklight » permet la réalisation de cette calibration. La calibration de l'optode utilisée pendant la mission a été réalisée au LEP à Ifremer avant le départ pour la campagne.

### **III.4 Sulfures (AVS)**

Les AVS désignent les « Acid Volatile Sulfide ». Il s'agit des formes réduites du soufre qui sont volatiles à pH = 2. Lors des campagnes océanographiques MoMARSAT 2010 et MoMARSAT 2011, les AVS ont été analysés *in situ* à l'aide d'un analyseur CHEMINI.

Le CHEMINI (CHEMical MINItuarized analyser) est un analyseur *in situ* mono-paramètre. Cet analyseur est basé sur l'analyse en flux et la détection colorimétrique. La méthode chimique utilisée dans les milieux hydrothermaux est une méthode colorimétrique dite « au bleu de méthylène » (Cline, 1969). En présence de fer (III) et de protons, les sulfures réagissent avec le N,N-diméthyl-p-phénylènediamine (amine) pour former un complexe bleu de méthylène, lequel a une absorbance maximale à 667 nm (figure II-5). La méthode a été adaptée à l'analyse *in situ* dans les milieux profonds (jusqu'à 6 000 m) par Vuillemin *et al.* (2009).

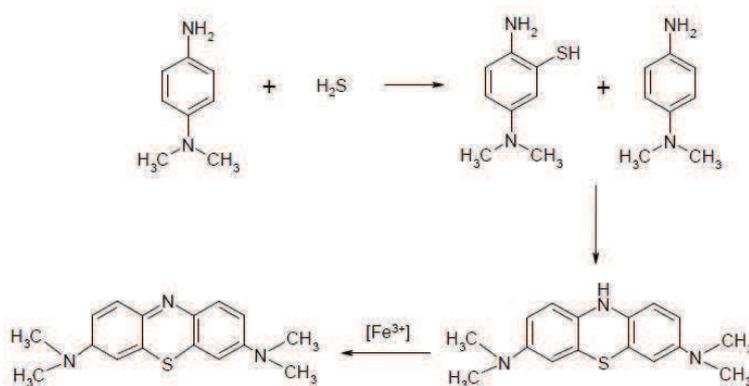


Figure II-5. Réaction chimique de l'H<sub>2</sub>S avec l'amine et le fer.

Le CHEMINI est composé de deux modules : un module hydraulique et un module de détection comprenant un colorimètre.

La méthode utilisée est une méthode de mesure à deux longueurs d'onde. Celle-ci consiste à mesurer l'absorbance à la longueur d'onde de référence et l'absorbance à la longueur d'onde de mesure. Le changement de coloration dû aux produits de la réaction chimique est mesuré par la longueur d'onde de mesure.

Le tableau II-6 ci-dessous rassemble les performances du CHEMINI Sulfure pour le dosage des AVS à 20°C et à pression atmosphérique. La validation de l'analyseur *in situ* a montré des performances analytiques semblables (Sarradin *et al.*, 1999).

Tableau II-6. Performances du CHEMINI Sulfures.

	H <sub>2</sub> S+HS <sup>-</sup> +S <sup>2-</sup> (pH = 2) = AVS bleu de méthylène
Détection/référence	667 nm/810 nm
Gamme de concentrations	0,1–1 200 µM
Limite de détection <sup>a</sup>	0,1 µM
Répétabilité (n = 5) <sup>b</sup>	0,6%
Durée d'une mesure	90 s

<sup>a</sup> la limite de détection (LD) est calculée après l'analyse de vingt blancs suivie par une calibration. LD = 3.σ/a (avec LD la limite de détection ; σ l'écart-type des mesures des vingt blancs et a la pente de la droite de calibration).

<sup>b</sup> répétabilité, n = 5 injections d'une solution standard de 50 µM.

La durée d'un cycle peut varier suivant les conditions d'utilisation. Notamment, en milieu hydrothermal, l'un des effets de la pression est de ralentir la vitesse de rotation des pompes. La durée des cycles peut être augmentée pour compenser ce phénomène.

### III.5 Carbone Organique Dissous

Pour l'analyse du carbone organique dissous, des échantillons d'eau ont été filtrés sur des membranes Whatman GF/F de 25 mm de diamètre et de 0,7 µm de diamètre de pores. Ces filtres ont été, au préalable, calcinés (4 heures à 450°C) afin d'éliminer toute trace organique. Les filtrats ont été recueillis dans des flacons en verre préalablement lavés et calcinés. Ils sont congelés à -20°C jusqu'à analyse.

Le carbone organique dissous (COD) a été mesuré à l'aide d'un appareil TOC-VCSH (Shimadzu), équipé d'un passeur d'échantillons ASI-V (volume d'échantillon: 24 mL, volume d'injection: 50 µL). Les échantillons sont placés dans des tubes en verre (Weathon) préalablement lavés à l'acide nitrique 10% V/V (Fisher Scientific, analytical grade, 70%), rincés à l'eau ultra pure (Merck Millipore, système Milli-Q<sup>®</sup>) et calcinés à 450°C pendant 4h pour éliminer toute trace de carbone. Afin d'éliminer les carbonates, et donc ne mesurer que le COD, de l'acide chlorhydrique (30%, pro analysis, Fisher Scientific) est ajouté (1,5%), suivi d'un barbotage sous dioxygène (5.0, Linde gaz) de 1,5-5 min (suivant la salinité). L'échantillon est ensuite analysé par une combustion catalytique (Pt) haute température à 680°C (Benner and Strom, 1993). Le CO<sub>2</sub> formé est mesuré par un détecteur infrarouge non-

dispersif (NDIR). La technique est calibrée à l'aide de solutions standard d'hydrogénophthalate de potassium (0-25 mg.C.L<sup>-1</sup>, Fisher Scientific). Chaque échantillon est analysé entre 3 et 5 fois. Dans ces conditions, la limite de détection et la déviation standard sur la mesure de COD sont respectivement de 0,15 mg.L<sup>-1</sup> (ou 12,5 µMC) et 0,01 mg.L<sup>-1</sup> (ou 0,8 µMC) (Louis et al., 2009). Il est cependant possible de modifier les conditions afin d'élargir cette gamme : le système permet de diminuer automatiquement le volume injecté ce qui peut augmenter la gamme jusqu'à 100 mg.L<sup>-1</sup> ; une dilution de l'échantillon est également possible.

L'analyse a été validée en utilisant un matériel de référence certifié (MISSISSIPPI-03, Canada) : les valeurs obtenues correspondaient aux limites certifiées (Oursel et al., 2013).

## IV. Détermination des teneurs en métaux

### IV.1 Précautions

Lors des différentes manipulations des échantillons (prélèvement, filtration, stockage et analyse), le risque de contamination est important. Dans le but de limiter ce risque, il est indispensable de prendre certaines précautions :

- Les flacons utilisés sont en Nalgene<sup>®</sup> (HDPE). Avant utilisation, ils ont été soigneusement lavés à l'eau milli-Q<sup>®</sup> acidifiée (pH = 2 ; HCl Suprapur<sup>®</sup> Merck) puis rincés abondamment à l'eau ultra pure (milli-Q qualité Element<sup>®</sup>, résistivité > 18MΩ).
- Les membranes utilisées pour les filtrations sont de type HATF (0,45 µm, mixed cellulose ester) et en VSWP (0,02 µm). Avant utilisation, elles ont été soigneusement lavées à l'eau milli-Q<sup>®</sup> acidifiée (pH = 2 ; HCl Suprapur<sup>®</sup> Merck). Les membranes lavées ont été conservées trois jours dans un bain d'eau milli-Q<sup>®</sup> acidifiée, puis trois jours dans un bain d'eau milli-Q<sup>®</sup> ultra pure (milli-Q qualité Element<sup>®</sup>, résistivité > 18MΩ). Au moment de leur utilisation, elles sont rincées abondamment à l'eau ultra pure. Elles ne sont manipulées qu'à l'aide d'une pince en polybutylène téréphtalate K35A (RUBIS<sup>®</sup>) conservée dans un bain d'eau milli-Q<sup>®</sup> acidifiée.
- Les filtres seringues sont rincés avant chaque utilisation par le passage de 5 mL d'eau Milli-Q<sup>®</sup> acidifiée à pH = 2 (HCl) et de 10 mL d'eau Milli-Q<sup>®</sup>.
- L'ensemble des manipulations à bord ont été réalisées au laboratoire d'analyse sec du navire (laboratoire propre, P 100 000 ; ISO8).

- L'ensemble des manipulations au laboratoire a été réalisées sous hotte à flux laminaire de classe 100.

## **IV.2 Métaux dissous par ICP Optique**

L'ICP Optique (Spectromètre d'Emission Optique Couplé à un Plasma Induit) HORIBA Jobin YVON / ULTIMA 2 permet l'analyse chimique quantitative d'éléments majeurs ainsi que le dosage de certains éléments en traces. C'est une technique de spectrométrie optique qui se base sur l'atomisation de l'échantillon pour mesurer les éléments qui le composent. Les états excités des éléments produits dans le plasma retournent à leur état fondamental en émettant des photons à des longueurs d'onde spécifiques selon les éléments. Le faisceau de photons produit par la désexcitation des ions est diffracté par un réseau, puis, grâce à des miroirs pivotants, une longueur d'onde spécifique peut être isolée et envoyée sur un capteur qui transforme les photons en intensité électrique.

### **IV.2.1 Réactifs**

La solution d'acide nitrique à 2% utilisée pour diluer les échantillons est préparée en diluant 21,39 g d'acide nitrique concentré à 65% Suprapur<sup>®</sup> (Merck) dans 506,0 g d'eau Milli-Q qualité Element<sup>®</sup>.

Les gammes d'étalonnage externe ont été préparées à partir de dilutions de magnésium (10 000 ppm, Techlab<sup>®</sup>), fer et manganèse à (1 g.L<sup>-1</sup>, Merck<sup>®</sup>).

Le gaz utilisé dans l'ICP Optique est de l'argon qualité 5.0 ( $\geq 99,999$  vol %).

## IV.2.2 Dilution des échantillons

Les échantillons se trouvent dans une matrice salée dont la force ionique élevée peut endommager l'appareil en bouchant les nébuliseurs. Aussi, les échantillons sont dilués au 1:10 à l'aide d'une solution d'acide nitrique à 2%.

Des tubes FALCON<sup>®</sup> en polypropylène stériles de 15 mL sont utilisés. Ces tubes neufs peuvent contenir des traces de métaux. Ils sont donc au préalable nettoyés de la façon suivante :

- Les tubes neufs sont d'abord rincés deux fois avec de l'eau Milli-Q<sup>®</sup> afin d'évacuer les poussières qu'ils pourraient contenir.

- Une solution d'acide nitrique à 2% environ est ensuite introduite dans ces tubes. Les tubes sont fermés à l'aide de bouchons, préalablement lavés à l'eau Milli-Q<sup>®</sup>, puis stockés pendant au moins 24 heures. Cette étape sert à désorber la plupart des métaux pouvant être présents sur les parois des tubes.

- Après cette étape, les tubes sont vidés puis rincés, ainsi que les bouchons, trois fois de suite à l'eau Milli-Q (qualité Element<sup>®</sup>) pour éliminer le reste d'acide nitrique et les métaux désorbés. Les tubes sont enfin fermés jusqu'à leur utilisation, pour éviter toute contamination.

## IV.2.3 Analyse ICP Optique

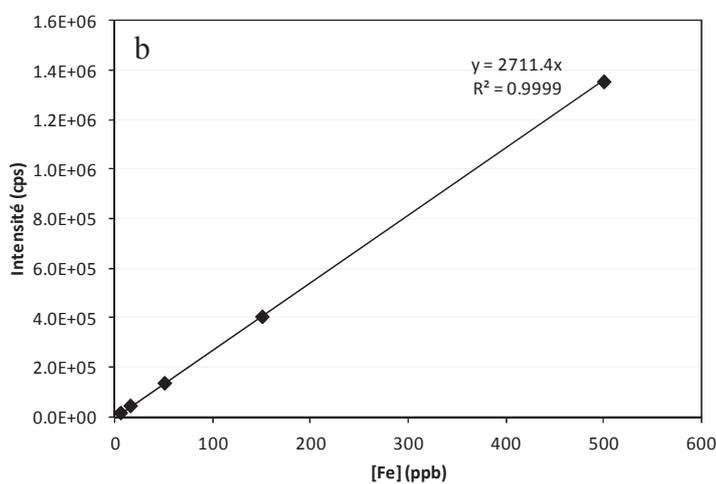
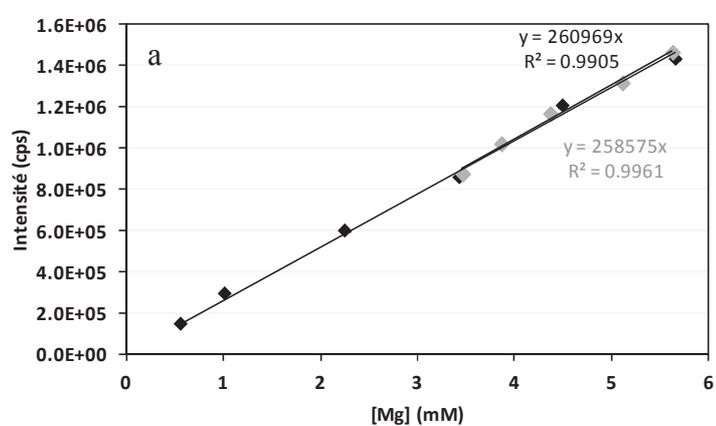
Les échantillons sont introduits dans le plasma sous forme d'aérosol après passage dans un nébuliseur. Excités par le plasma, les atomes et les ions reviennent à leur état fondamental en émettant une lumière de longueur d'onde spécifique. Le système dispersif est un monochromateur et la lumière diffractée est convertie en courant par un photomultiplicateur.

Le tableau II-7 résume les conditions expérimentales, les reproductibilités et les limites de détection de la méthode.

Tableau II-7. Conditions opératoires optimisées pour les analyses du fer, du manganèse et du magnésium par ICP Optique.

	Fe	Mn	Mg
Reproductibilité	22% (n=11)	1,2% (n=10)	0,75% (n=10)
Limite de détection	5 ppb	0,2 ppb	0,2 ppb

Les mesures obtenues sont converties en concentrations à l'aide d'un étalonnage externe (figure II-6).



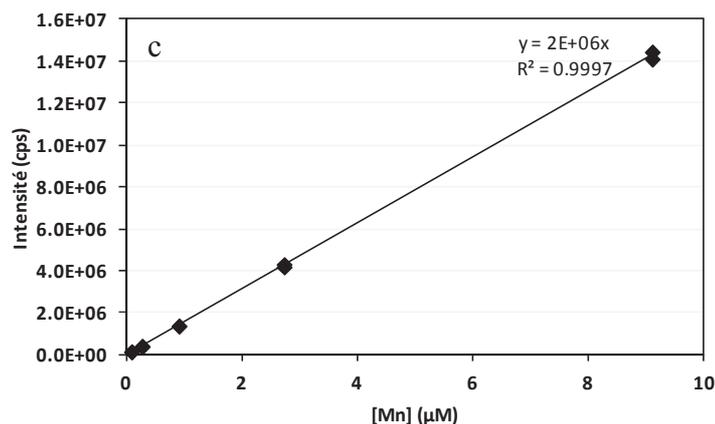


Figure II-6. Droites d'étalonnage externe : (a) du magnésium (deux séries d'étalons) ; (b) du fer et (c) du manganèse pour l'analyse par ICP Optique.

### IV.3 Métaux particuliers par ICP-MS

Les métaux contenus dans les particules sont récupérés sur les filtres 0,45 µm. Ils sont analysés par ICP-MS (ICP Optique pour les plus concentrés), après une minéralisation préalable des filtres dans l'acide nitrique. La minéralisation de ces particules ramène les métaux en solution aqueuse acide sans matrice saline.

Les réactifs et la procédure de rinçage utilisés sont les mêmes que ceux employés pour l'analyse par ICP Optique (cf. ci-avant).

La minéralisation est réalisée dans des bombes de minéralisation de 30 mL en Téflon-PFA SAVILLEX<sup>®</sup>. Les bombes de minéralisation et leur bouchon sont nettoyés, avant et entre chaque utilisation, de la manière suivante :

- Trois rinçages à l'eau Milli-Q<sup>®</sup> ;
- Introduction de 2 mL d'acide nitrique à 65% (Suprapur<sup>®</sup>, Merck) dans les bombes, qui sont fermées par la suite, puis mises dans un cycle de minéralisation à vide (100°C pendant 3 heures) ;
- Trois rinçages à l'eau Milli-Q<sup>®</sup>.

### IV.3.1 Minéralisation des filtres

Les échantillons sont sortis de congélation juste avant leur préparation. Chaque filtre est introduit dans une bombe à l'aide d'une pince en polybutylène téréphtalate K35A (RUBIS®). 2 mL d'acide nitrique à 65% sont ensuite introduits dans les bombes.

Les bombes de minéralisation préparées sont mises à digérer dans les blocs chauffants, à 100 °C pendant 4 heures. Durant cette digestion, le filtre et les particules retenues se dissolvent complètement dans l'acide. Les bombes refroidissent ensuite pendant 20 à 30 minutes. Une nouvelle pesée est effectuée afin de détecter d'éventuelles pertes par évaporation.

### IV.3.2 Préparation de blancs et d'échantillons

Plusieurs blancs sont préparés :

- Deux blancs filtres, constitués d'un filtre propre ;
- Un blanc eau Milli-Q®, ayant filtré un certain volume d'eau milli-Q® ;
- Deux blancs de digestion ;
- Un échantillon d'un matériau de référence certifié (CRM) : 20 mg de sédiment CRM pour 4 mL d'acide nitrique à 65%.

Les minéralisats obtenus dans les bombes sont trop concentrés en acide nitrique pour être directement analysés, l'acide nitrique étant corrosif pour les éléments de l'appareil. Afin de diminuer la concentration en acide, une dilution d'un facteur 30 est donc effectuée.

Les dilutions sont réalisées de la manière suivante :

- Environ 15 mL d'eau Milli-Q® sont pesés précisément et introduits dans des tubes Falcon® vides.

- 480 µL du minéralisat sont introduits dans le tube à l'aide d'une micropipette.
- Les tubes une fois préparés sont conservés au réfrigérateur jusqu'à analyse.

### IV.3.3 Analyse ICP-MS

L'ICP-MS est une technique de mesure par spectrométrie de masse couplée avec une torche à plasma inductif. L'appareil utilisé est le modèle Quad X-Séries 2. L'échantillon à analyser est pulvérisé sous forme d'aérosol dans une torche de plasma à très haute température (de 6 000 à 10 000 °C). Sous l'effet de la température, les éléments de l'échantillon s'ionisent et forment un plasma. Une partie de ce plasma est prélevé, puis accéléré, et éjecté dans un quadripôle qui constitue le filtre de masse. Le quadripôle permet en fonction du réglage de sa fréquence, de ne transmettre que les ions correspondant à un rapport masse sur charge voulu au détecteur.

### IV.3.4 Performances de la méthode

La limite de détection de la méthode pour les différents métaux analysés est présentée dans le tableau II-8.

Afin de valider le protocole de minéralisation, un sédiment certifié a été utilisé. Il s'agit d'un sédiment PACS-2 du CNRC (Centre National de Recherches du Canada). Les résultats obtenus se trouvent dans l'intervalle de confiance des valeurs certifiées dans le cas du cuivre. Les pourcentages de recouvrement (minéralisation et analyse compris) sont de  $41\pm 6\%$  pour le manganèse,  $72\pm 8\%$  pour le fer et  $92\pm 22\%$  pour le cuivre. Les recouvrements très faibles pour le manganèse et le fer peuvent être dus au fait que ces métaux peuvent être également liés à des formes aluminosilicatées, formes qui ne sont pas attaquées par l'acide nitrique. Néanmoins, le pourcentage de recouvrement important du cuivre indique que les phases silicatées semblent avoir un rôle négligeable sur la spéciation du cuivre particulaire.

Tableau II-8. Performances de la méthode d'analyse des métaux particulaires par ICP-MS.

	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>
<b>Limite de détection (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	0,001	0,006	0,002
<b>Valeur certifiée PACS-2 (<math>\text{mg.kg}^{-1}</math>)</b>	$440 \pm 19$	$40\,900 \pm 600$	$310 \pm 12$
<b>Cette étude (<math>\text{mg.kg}^{-1}</math>, n=101)</b>	$181 \pm 21$	$29\,574 \pm$ $3\,032$	$285 \pm 57$

# Chapitre III : Développement analytique

---



# I. Mesure du cuivre en milieu hydrothermal par chronopotentiométrie de redissolution sur microélectrode d'or vibrante

## I.1 Introduction

La méthode électrochimique couramment utilisée pour le dosage du cuivre dans les eaux naturelles est la voltammétrie à redissolution anodique par polarographie à impulsion différentielle (DPASV). L'électrode de travail utilisée est une électrode à goutte de mercure (HMDE) ou une électrode à film de mercure (FME). Cependant, dans les matrices salines telles que l'eau de mer, la présence d'ions chlorures modifie la limite anodique du domaine d'électroactivité de l'électrode de travail. En effet, lorsque le milieu est riche en chlorures, cette limite est fixée par l'oxydation de l'Hg (0) en Hg (I) ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) et non par l'oxydation de l'Hg (0) en Hg (II). Le résultat observé est la diminution de l'étendue du domaine d'électroactivité de 400 mV environ vers les potentiels cathodiques. Ceci entraîne un rapprochement important entre le potentiel de redissolution du cuivre et celui correspondant à la limite anodique du domaine d'électroactivité. En outre, une perturbation du signal de redissolution du cuivre (élargissement important du pic) associée à la complexation du métal avec les ions chlorures ( $\text{CuCl}_2^-$ ) est également observée (*Florence and Batley, 1977*). Ces deux phénomènes ont comme principal inconvénient de provoquer une perte importante de la limite de détection de la méthode. Afin d'éviter cette perturbation, d'autres méthodes ont été développées pour l'analyse des métaux, dont le cuivre, en utilisant les mêmes électrodes de travail. Il s'agissait en particulier des méthodes voltampérométriques par redissolution après l'adsorption d'un complexe métal-ligand à la surface de l'électrode de travail (AdDPASV) (*Quentel et al., 1994; Lange and Van den Berg, 2000*). Si la limite de détection obtenue par ces méthodes est satisfaisante vis-à-vis des concentrations rencontrées dans le milieu naturel, la nécessité d'ajouter des réactifs à l'échantillon (ligand, tampon pH) constitue une source possible de contamination lors de l'analyse des très faibles teneurs.

Une alternative intéressante consiste à utiliser des électrodes de nature différente. L'or a été utilisé avec succès pour l'analyse du cuivre dans l'eau de mer par DPASV (*Sipos et al., 1979*). Une autre méthode électrochimique basée sur la chronopotentiométrie par redissolution (SCP) a été plus récemment développée pour l'analyse des éléments trace métalliques dans l'eau de mer. Elle a été associée avec succès à des électrodes à fibres de

carbone et d'or (*Hua et al, 1987*), à une électrode à film d'or (*Pinilla Gil et Ostapczuk, 1994*) et à une macroélectrode d'or solide (*Riso et al., 1997*). Comparée aux autres méthodes électrochimiques, la SCP est moins affectée par la présence de matière organique dans l'échantillon, elle présente le plus souvent une sensibilité bien supérieure et elle peut être mise en œuvre en présence de dioxygène dissous dans l'échantillon (*Riso et al., 1997; Town, 2004*). Une étude précédemment réalisée au laboratoire sur une macroélectrode d'or (5mm) par une telle méthode (*Cabanes et al., 2010*) a montré sa pertinence pour l'analyse du cuivre en milieu hydrothermal.

Une option analytique intéressante consiste en l'utilisation de microélectrodes, dont la taille varie entre 5 à 125  $\mu\text{m}$  (*Billon et van den Berg, 2004*). Leurs très faibles dimensions, par rapport à celles de la couche de diffusion qui se forme autour de la microélectrode, permettent une stabilisation relativement rapide de cette dernière. De plus cette couche de diffusion est suffisamment petite pour assurer un renouvellement important de l'analyte aux abords de l'électrode. Cette particularité permet d'atteindre des limites de détection inférieures aux limites de détection obtenues avec des macroélectrodes (*van Leeuwen et Town, 2002; Town, 2004; Salaiin et van den Berg, 2006*), et dispense le système d'agitation.

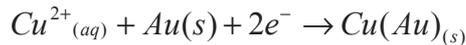
L'objectif de ce travail est donc d'étudier la faisabilité de l'analyse chronopotentiométrique par redissolution du cuivre avec une microélectrode d'or en milieu hydrothermal. Il s'agira en plus de travailler avec des temps d'analyse réduits sans intervention sur l'échantillon ; c'est-à-dire sans dégazage et sans ajouts de réactifs.

## **I.2 Principe**

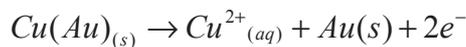
Le principe de fonctionnement d'une microélectrode est le même que celui d'une macroélectrode, si ce n'est la différence entre les tailles relatives de l'électrode et de la couche de diffusion, où s'effectue l'apport de l'élément électroactif. L'emploi d'une microélectrode a l'avantage de ne pas nécessiter d'intervention sur l'échantillon (agitation), la finesse de sa couche de diffusion permettant d'atteindre un état d'équilibre quasi-instantané (*Salaiin et van den Berg, 2006*), ce que ne permettent pas les macroélectrodes.

L'analyse par redissolution anodique se compose de deux étapes : la réduction du cuivre à l'électrode de travail (électrolyse) et sa redissolution ; la mesure exploitée en chronopotentiométrie étant celle du temps nécessaire à cette redissolution.

L'électrolyse s'effectue en imposant un potentiel suffisamment réducteur, par rapport au potentiel standard du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  (0,34 V vs ENH), pour déposer le cuivre à l'électrode de travail selon la réaction d'oxydoréduction :



Lors de la redissolution, l'application d'un courant de faible intensité provoque le retour en solution de l'espèce formée, à un potentiel caractéristique (0,25 V vs Ag/AgCl/3M) qui est fonction essentiellement de la nature de l'électrode utilisée, selon :



Le temps de redissolution mesuré est déterminé d'après van Leeuwen et Town (2002) sur la relation (1) suivante :

$$\tau = \frac{I_d^* \tau_d}{I_s} \left[ 1 - e^{-\frac{t_d}{\tau_d}} \right] \quad (1)$$

avec

$I_d^*$  : la valeur limite du courant d'électrolyse, obtenue à des potentiels suffisamment négatifs pour lesquels la concentration de l'ion métallique à la surface de l'électrode est négligeable (mode déplétif);

$\tau_d$  : la constante de temps de l'étape de dépôt, dépendant du potentiel de dépôt  $E_d$  selon  $\tau_d = k E_d$  avec  $k$  constante.

$I_s$  : le courant de redissolution appliqué ;

Et  $t_d$  le temps de dépôt.

Lorsque le dépôt est fait à un potentiel suffisamment réducteur par rapport au potentiel standard du couple oxydo-réducteur mis en jeu (au moins 200 mV), il est possible d'atteindre, avec une microélectrode, un régime déplétif. Le terme  $t_d$  devient alors négligeable par rapport à  $\tau_d$  (van Leeuwen et Town 2002 ; Town et van Leeuwen 2004) et le temps de redissolution est régi selon l'équation (2) :

$$\tau = \frac{I_d^* \tau_d}{I_s} \quad (2)$$

## I.3 Appareillage

### I.3.1 Cellule d'électrolyse

Un montage à trois électrodes est utilisé afin d'empêcher le passage du courant à l'électrode de référence et d'éviter toute variation de son potentiel au cours de l'analyse. La figure III-1 présente de façon schématique le montage utilisé.

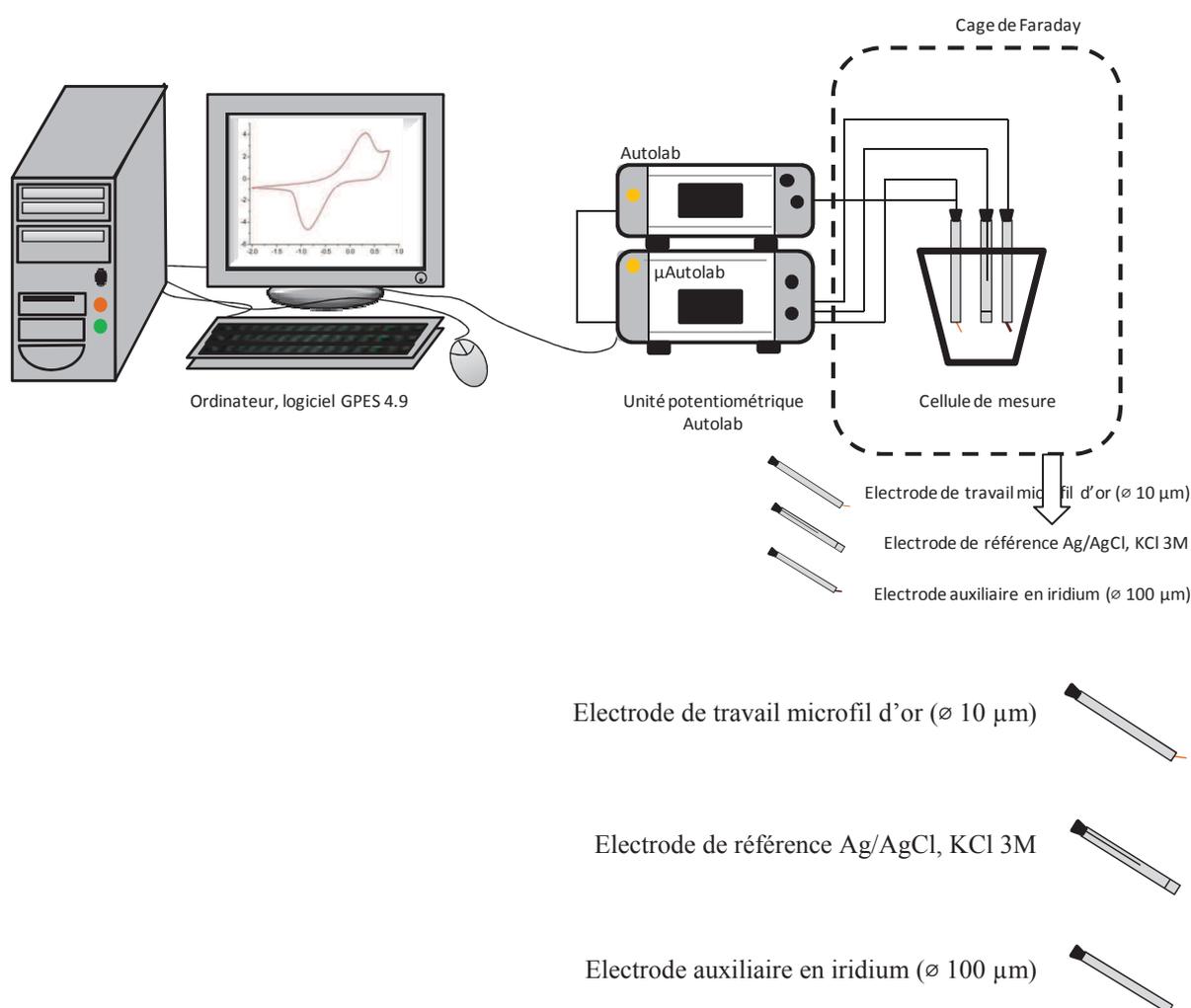


Figure III-1. Schéma du montage à trois électrodes pour l'analyse chronopotentiométrique du cuivre.

L'électrode auxiliaire assurant le passage du courant est un fil d'iridium de  $100 \mu\text{m}$  de diamètre (Goodfellow, UK) scellé thermiquement dans un cône de pipette en propylène, en maintenant  $3 \text{ mm}$  de fil hors du cône. L'électrode de référence est une électrode de verre de

type Ag/AgCl/KCl 3M fabriquée au laboratoire. L'électrode de travail est un microfil d'or, préparée selon la technique décrite par Nyholm et Wikmark (1992) et Gibbon-Walsh *et al.* (2011) : un fil d'or de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre (99,99%, dure, Goodfellow) est scellé thermiquement dans un cône de pipette de 100  $\mu\text{L}$  en maintenant 0,5 mm de fil hors du cône. Ce cône est introduit dans un second cône de pipette en polypropylène de 1 mL, auquel a été incorporé un câble électrique isolé dépassant d'environ 1 cm à l'intérieur du cône, en contact avec l'électrode de travail. Un vibreur est fixé sur cette électrode. Lorsqu'il est activé, la vibration de l'électrode permet de diminuer l'épaisseur de la couche de diffusion autour de l'électrode et de réduire considérablement le temps de dépôt nécessaire à l'analyse. En homogénéisant l'échantillon autour de l'électrode, il permet également de se dispenser d'agitation. La méthode sera ainsi mise en œuvre sans agitation de l'échantillon. Les électrodes et l'échantillon sont contenus dans une cellule de 50 mL en PTFE pour les analyses et en polyéthylène pour le conditionnement de l'électrode dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

Afin d'éliminer toute trace de cuivre à l'électrode après redissolution, un conditionnement est effectué, avant chaque mesure, à un potentiel suffisamment anodique pour éliminer le cuivre déposé. Le potentiel de conditionnement appliqué lors de cette étude est de 0,45 V pendant 5 s.

### **I.3.2 Obtention des potentiogrammes**

Les potentiogrammes ont été réalisés avec un système potentiométrique  $\mu\text{Autolab III}$  (Eco Chemie, Netherlands) et une interface IME 663 de Metrohm (Suisse). Les données ont été obtenues avec les logiciels GPES 4.9 005 Beta pour la chronopotentiométrie et NOVA 1.5 pour la voltamétrie cyclique. Les expérimentations par chronopotentiométrie sont commandées par un programme comportant, avant chaque mesure, la lecture d'un blanc analytique. Ce blanc correspond à la lecture du signal obtenu après un temps de dépôt infime (1s). Ce temps de dépôt ne permet pas, dans les conditions étudiées, de concentrer une quantité détectable de cuivre à l'électrode de travail. Le retranchement de ce blanc à la mesure permet de s'affranchir de signaux parasites qui seraient dus à la matrice ou à l'analyse. Tous les résultats présentés ici comprennent le retranchement du blanc analytique.

### I.3.3 Isolation

La mesure sur microélectrode s'est avérée très sensible à l'environnement électromagnétique, qui peut générer un bruit supérieur au signal.

Pour assurer une mesure correcte, il est nécessaire d'isoler la cellule d'électrolyse et les électrodes des champs électromagnétiques extérieurs. Pour ce faire, la cellule d'électrolyse a été placée dans un dispositif type « cage de Faraday » en aluminium (figure III-2). Toutes les connections électriques ont été soigneusement enveloppées dans un film aluminium et les câbles isolés et fixés aux parois pour minimiser les interférences électromagnétiques. Dans cet environnement, le bruit devient alors insignifiant par rapport au signal, permettant une mesure correcte et reproductible. La figure III-3 montre à titre d'exemple la différence des mesures obtenues avec et sans le dispositif type « cage de Faraday ».



Figure III-2. Photographie du dispositif utilisé pour l'isolation de la cellule d'électrolyse. (© Alain Le Mercier / IUEM)

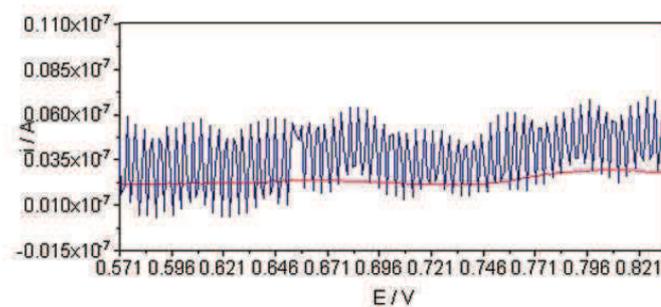


Figure III-3. Influence sur le signal de l'utilisation (courbe rouge, lisse) ou non (courbe bleue, périodique) d'un système « cage de Faraday ». Zoom du signal en balayage anodique lors d'une voltampérométrie cyclique sur microélectrode d'or dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M.

## I.4 Réactifs et échantillon

### I.4.1 Echantillons

La mise au point de la méthode a été effectuée directement sur un échantillon hydrothermal filtré (0,45  $\mu\text{m}$ ) en provenance de la campagne MoMAR 08 (Escartín J., CNRS, IPGP). Cette campagne a eu lieu en Août 2008 sur le rift médio-Atlantique, au large des Açores, à bord du navire océanographique Atalante de l'Ifremer, équipé du submersible téléguidé Victor 6000. Le site étudié est l'édifice Tour Eiffel du champ hydrothermal Lucky Strike. Ce même échantillon avait été utilisé pour l'optimisation de la méthode sur macroélectrode (Cabanès *et al.*, 2010).

L'eau de mer utilisée a été obtenue par mélange de plusieurs échantillons issus de la même campagne ; la concentration en cuivre total dissous qu'elle contient est d'environ 1  $\mu\text{M}$ .

L'irradiation des échantillons a été effectuée avec une lampe à mercure (700 W) pendant 4 heures.

La solution de NaCl utilisée comme milieu salin simple pour les premiers tests est une solution à 0,5 M préparée à partir d'un sel d'une pureté supérieure à 99,5% (Sigma<sup>®</sup>).

### I.4.2 Réactifs

Les solutions étalons de cuivre utilisées pour les ajouts dosés ont été préparées à partir d'une solution standard à 1,000  $\text{g.L}^{-1}$  (Fluka<sup>®</sup>). A partir de cette solution standard, une gamme de solutions étalons (1,57–157  $\mu\text{M}$ ) a été préparée par dilution dans de l'eau déionisée (>18 M $\Omega$ ) avec un dispositif milli-Q qualité Element<sup>®</sup> (Millipore<sup>®</sup>, St Quentin, France).

Afin de tester l'interférence des sulfures sur la mesure du cuivre, une solution étalon de sulfures a été préparée par dilution d'une solution de Na<sub>2</sub>S à 45 mM. En raison de l'instabilité de cette solution (le temps de demi-vie des sulfures observé dans cette étude est

d'environ un mois), elle a été calibrée toutes les deux semaines par titrage iodométrique (*Budd and Bewick, 1952; Cline, 1969*).

Une solution de NaCl à 0,5 M (Sigma<sup>®</sup> Ultra, 99,5% min.) a été préparée pour la dilution de certains échantillons.

Une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M (Fluka<sup>®</sup>) a été utilisée pour le conditionnement des électrodes.

Les rinçages de la cellule d'électrolyse et des électrodes sont effectués avec de l'eau Milli-Q acidifiée à pH = 2, préparée avec 500 µL d'HCl concentré (30%) de qualité Suprapur<sup>®</sup> (Merck<sup>®</sup>) pour 500 mL d'eau Milli-Q qualité Element<sup>®</sup> (Millipore<sup>®</sup>), et de l'eau Milli-Q qualité Element<sup>®</sup> (Millipore<sup>®</sup>).

## **I.5 Vérification de l'état de surface de la microélectrode d'or solide.**

La figure III-4 montre la surface d'une microélectrode neuve (a) et après six mois d'utilisation quotidienne dans une matrice salée (NaCl, eau de mer, échantillons hydrothermaux) (b). Ces photos suggèrent que la surface de la microélectrode peut être altérée au cours du temps et de son utilisation, en surface utile et en qualité de la surface. Avant chaque série de mesures, il est nécessaire de s'assurer que l'analyse est conduite dans des conditions similaires.

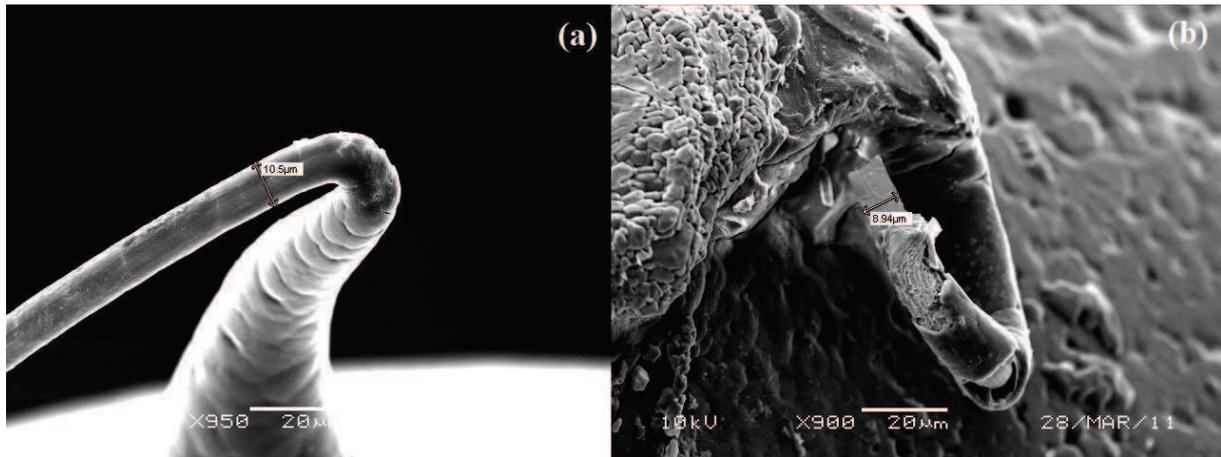


Figure III-4. Photographies d'une électrode neuve (a) et d'une électrode usée (b) au microscope électronique à balayage (© Hervé Dubouays de la Bégassière / IUT Lannion - département Mesures Physiques / Université de Rennes 1)

La voltammétrie cyclique peut renseigner sur la qualité de la surface de l'électrode avant le début des manipulations. Lors de l'utilisation de cette technique, les courants mesurés correspondent à un balayage linéaire de potentiels en régime de diffusion naturelle pure, vers des potentiels anodiques jusqu'à une valeur limite prédéfinie. A ce potentiel, le sens du balayage de potentiels est inversé, et la même fenêtre de potentiel est balayée dans le sens opposé, vers les potentiels cathodiques. Les espèces éventuellement formées par oxydation lors du premier balayage (direct) peuvent être réduites lors du second balayage (inverse).

L'électrode de travail est conditionnée avant chaque série d'analyses par une voltammétrie cyclique dans une solution de  $H_2SO_4$  0,5 M. Cinq balayages sont effectués entre 0 et 1,5 V ( $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). L'absence de pics inattendus et la répétabilité des cycles mesurés garantissent de bonnes conditions pour exercer l'analyse. La symétrie et la hauteur du pic de réduction obtenus sont utilisés pour estimer les variations de la surface de l'électrode (Salaun et al., 2006).

L'intensité des pics observés lors de la voltammétrie cyclique dépend beaucoup de l'histoire de l'électrode et diminue après une utilisation importante. Cette variation fait progressivement baisser la sensibilité, mais affecte peu l'analyse du fait de l'utilisation de la méthode des ajouts dosés.

## I.6 Domaine d'électroactivité

Le domaine d'électroactivité de la microélectrode d'or en milieu hydrothermal (pH naturel) couvre le domaine de potentiels [-1,2 V ; 0,9 V] (figure III-5). Au-delà de 0,9 V il est en effet limité par l'oxydation de l'électrode ( $Au_{(s)} + 4Cl^- \rightarrow AuCl_4^- + 3e^-$ ). En atmosphère non contrôlée (absence de dégazage), des potentiels plus réducteurs que -0,2 V réduisent le dioxygène en eau oxygénée selon :  $O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$ . Puis, vers -0,8 V, l'eau oxygénée est réduite en eau selon :  $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ . Vers -1,2 V il y a génération de dihydrogène par réduction des protons ( $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$ ), mais il est possible de travailler dans les domaines cathodiques jusqu'à environ -1,5 V (Waite *et al.*, 2006) voire au-delà à l'aide d'un conditionnement approprié de l'électrode (Saläun *et al.*, 2011).

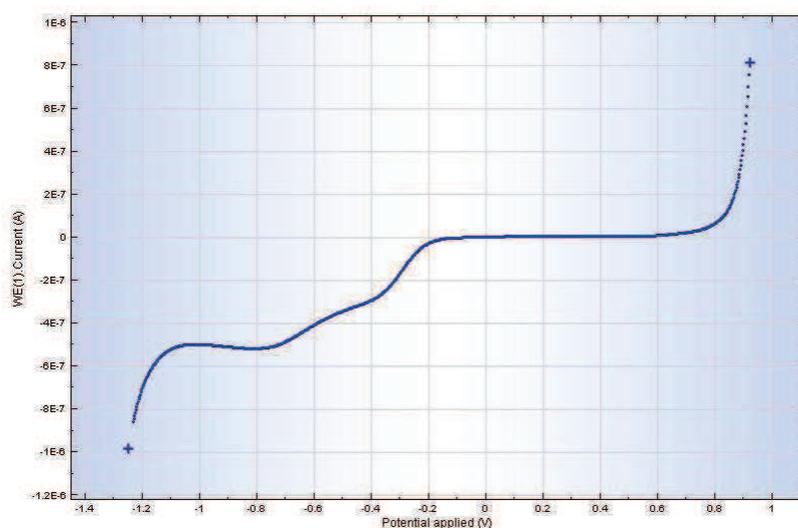


Figure III-5. Visualisation par balayage linéaire de potentiels du domaine d'électroactivité d'une eau hydrothermale (logiciel utilisé : NOVA). Eau de mer hydrothermale ; pH naturel ; non dégazée.

## I.7 Optimisation du potentiel de dépôt

La première étape de l'analyse est la réduction de l'espèce métallique à la surface de l'électrode de travail. Le potentiel de dépôt reflète la capacité de l'électrode à assurer cette réduction. Il doit pour cela être suffisamment réducteur (d'au moins 200 mV par rapport au potentiel standard du couple oxydant/réducteur de l'espèce métallique considérée). Le potentiel d'oxydoréduction standard du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  étant de 0,34 V/ENH, l'influence du potentiel de dépôt sur l'intensité du signal et sa répétabilité a été étudiée entre 0,25 V et -1 V, en maintenant tous les autres paramètres constants.

Comme le montre la figure III-6, une variabilité supérieure à la moyenne apparaît pour les potentiels de dépôt supérieurs à -0,5 V. Ils présentent un signal sensiblement plus faible, soit une moins bonne résolution. Il n'y a pas de variation significative dans les potentiels compris entre -1 V et -0,5 V, le choix du potentiel de dépôt peut donc se faire indifféremment dans cette gamme. Le choix d'un potentiel proche de -1V permettra d'assurer également la désorption d'éventuelle matière organique et d'anions présents sur l'électrode (*Salaiün et al., 2006 ; Louis et al., 2008*).

La meilleure répétabilité étant obtenue entre -0,7 V et -0,6 V, le potentiel de dépôt le plus adapté à cette analyse sera fixé à -0,7 V.

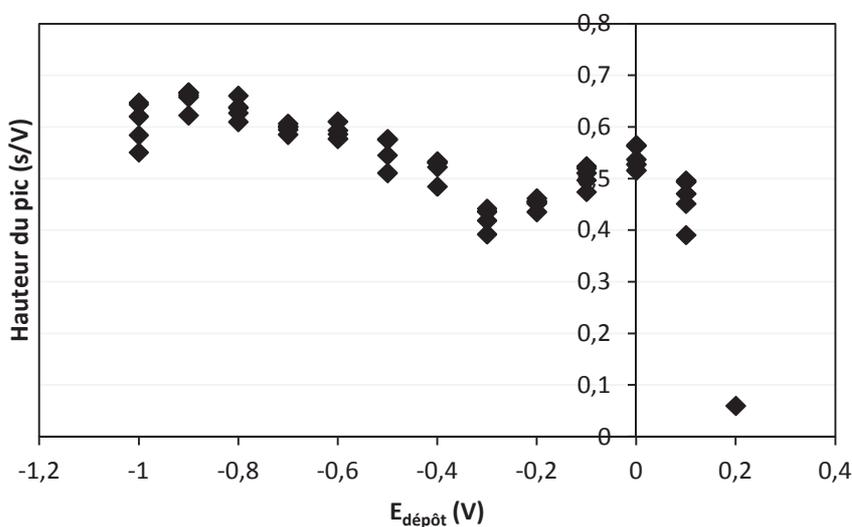
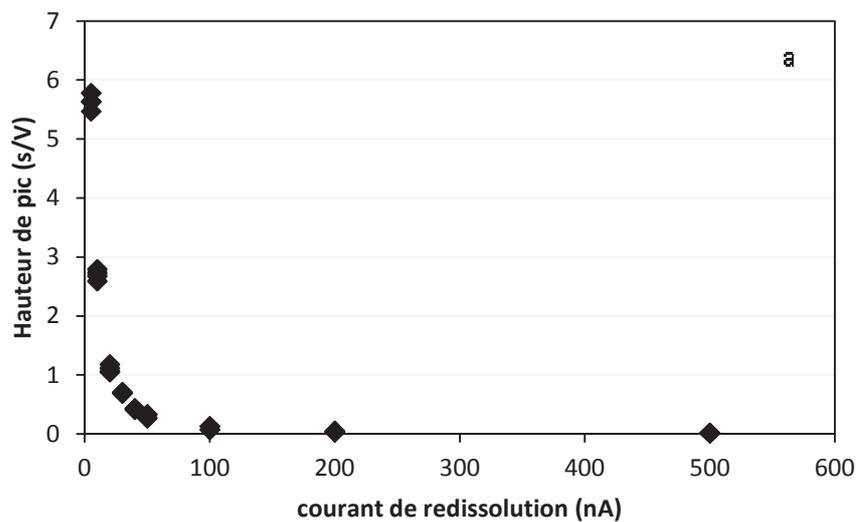


Figure III-6. Influence du potentiel de dépôt sur le signal du cuivre (mesure par chronopotentiométrie sur un échantillon hydrothermal). Conditionnement de l'électrode : 0,45V pendant 5s; agitation nulle ;  $t_{\text{dépôt}} = 10\text{s}$  ;  $I_{\text{redissolution}} = 5\text{nA}$  ;  $n=4$ .

## I.8 Optimisation du courant de redissolution

Le courant de redissolution est l'un des paramètres les plus importants dans la sensibilité de l'analyse. D'après la relation (2), l'intensité du signal est inversement proportionnelle au courant appliqué.

Différents courants de redissolution ont été appliqués en maintenant tous les autres paramètres constants (figure III-7a et b). La linéarité de la figure III-7 b montre que la relation (2) est vérifiée. Le courant de redissolution choisi doit correspondre à la meilleure combinaison entre une intensité du signal importante et la répétabilité des mesures qu'il permet d'effectuer. Il apparaît que plus le courant de redissolution appliqué est faible, plus la résolution est bonne, ce qui conduit à se focaliser sur les courants faibles (de 2 à 30 nA). Parmi eux, le meilleur coefficient de variation des mesures répétées est atteint pour un courant de 5 nA (2 %). Ce courant conduisant à un signal exploitable et répétable, il est déterminé comme étant le plus adapté à l'étude du milieu considéré.



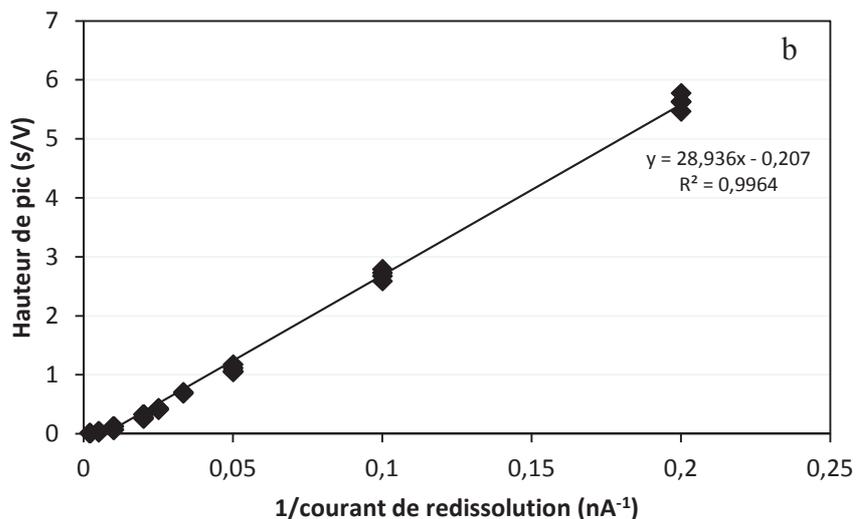


Figure III-7. Influence du courant de redissolution (a) et de l'inverse du courant de redissolution (b) sur la hauteur des pics (mesure par chronopotentiométrie sur un échantillon hydrothermal). Conditionnement de l'électrode : 0,45V pendant 5s; agitation nulle ;  $E_{\text{dépôt}} = -0,7\text{V}$ ;  $t_{\text{dépôt}} = 10\text{s}$  ;  $I_{\text{redissolution}} = 5\text{nA}$ .

## I.9 Optimisation du temps de dépôt

Le temps de dépôt détermine la durée pendant laquelle le métal est réduit et accumulé à l'électrode de travail. La figure III-8 illustre cette variation du signal en fonction du temps de dépôt. Elle tend vers un palier, autour de 120 s de dépôt.

Dans l'échantillon hydrothermal testé un signal est détectable dès 5 s, et une bonne répétabilité (coefficient de variation de 5%) est atteinte dès 10 s. Les analyses suivantes seront généralement réalisées avec ce temps de dépôt de 10 s.

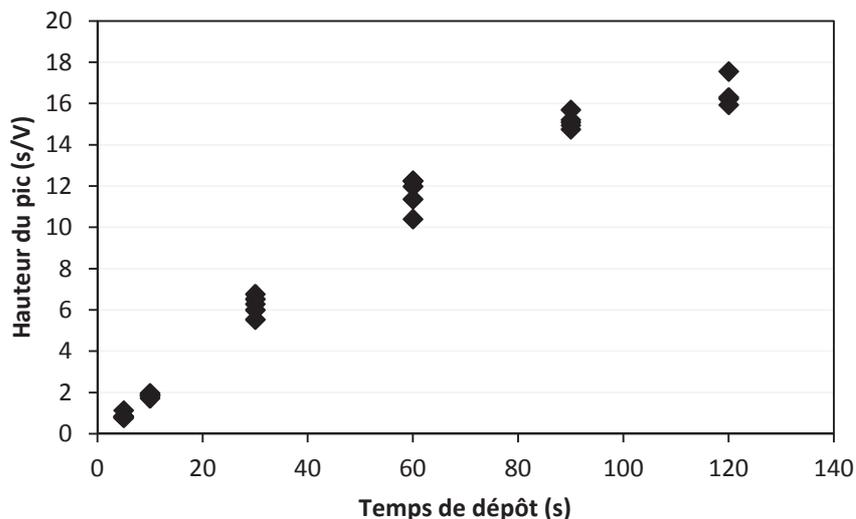


Figure III-8. Influence du temps de dépôt sur la hauteur des pics (mesure par chronopotentiométrie sur un échantillon hydrothermal). Conditionnement de l'électrode : 0,45V pendant 5s ; agitation nulle ; tdépôt= 10s ; Iredissolution= 5nA.

Les résultats obtenus nous permettent de déterminer les conditions optimales pour l'analyse du cuivre par chronopotentiométrie sur microélectrode d'or dans un milieu hydrothermal. Elles sont présentées dans le tableau III-1 ci-après :

Tableau III-1. Conditions optimales pour l'analyse du cuivre sur microélectrode d'or.

Conditionnement	0,45 V pendant 5 s
Potentiel de dépôt	- 0,7 V
Temps de dépôt	10 s–240 s*
Courant de redissolution	5 nA

\* à adapter à la concentration de l'échantillon et l'usure de l'électrode

## I.10 Validation de la méthode

### I.10.1 Linéarité

Pour l'analyse de milieux complexes, il est d'usage d'utiliser la méthode des additions standard afin de tenir compte des effets de la matrice. Cette méthode est valable si les différents signaux mesurés lors d'additions standard sont linéaires. Afin de déterminer le

domaine de concentrations dans lequel la méthode est applicable, des ajouts dosés d'un étalon de cuivre ont été effectués dans l'échantillon hydrothermal et les signaux correspondants mesurés (figure III-9).

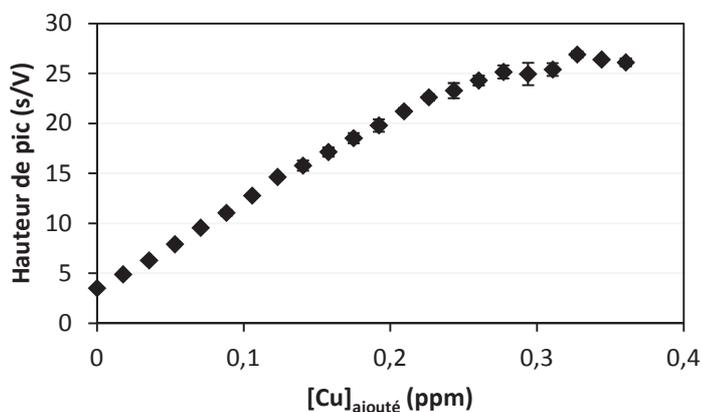


Figure III-9. Analyse du cuivre par chronopotentiométrie dans un fluide hydrothermal. Conditionnement de l'électrode : 0,45V pendant 5s; agitation nulle ;  $E_{\text{dépôt}} = -0,7 \text{ V}$  ;  $t_{\text{dépôt}} = 10 \text{ s}$  ;  $I_{\text{redissolution}} = 5 \text{ nA}$ .  $[\text{Cu}]_i = 0,65 \mu\text{M}$ .

La concentration en cuivre électroactif initialement présente dans l'échantillon est indiquée par l'opposé de l'abscisse correspondant à  $y = 0$ . Elle est alors de  $41,2 \pm 0,9 \text{ ppb}$ , soit  $0,65 \pm 0,01 \mu\text{M}$ , pour l'échantillon hydrothermal considéré.

Dans les conditions analytiques utilisées ( $t_{\text{dépôt}} = 10 \text{ s}$ ), la perte de linéarité est atteinte pour une concentration de cuivre totale d'environ 300 ppb (cuivre ajouté + cuivre initial), soit  $4,7 \mu\text{M}$ . L'équation de la partie linéaire est :  $y = 85,577 \cdot x + 3,5236$  ( $R^2 = 0,9986$ ,  $n = 49$ ). Dans les conditions analytiques choisies, les additions standard sont linéaires et la méthode est applicable jusqu'à  $4,7 \mu\text{M}$  de cuivre (additions standard comprises).

### I.10.2 Répétabilité

La répétabilité décrit la précision d'une méthode d'analyse, c'est-à-dire sa capacité à fournir la même réponse dans les mêmes conditions, et notamment à prévenir toute dérive due à la durée d'utilisation de l'électrode. Elle est considérée convenable pour cette analyse lorsque le coefficient de variation (écart-type/moyenne) sur 10 mesures est inférieur à 4%. Il

n'excède jamais 3% pour les mesures effectuées dans cette étude, permettant une mesure précise.

### I.10.3 Limite de détection

La limite de détection est usuellement la concentration correspondant à un signal égal à trois fois l'écart-type des fluctuations de fond dans les conditions retenues pour l'analyse. Dans un échantillon hydrothermal, le signal mesuré présente un écart-type de 2,5% (n=10), soit une limite de détection, ramenée en termes de concentrations, de 3,2 ppb Cu (49 nM) pour un temps de dépôt de 10 s.

La limite de quantification (dix fois l'écart-type des fluctuations de fond) évaluée de la même façon conduit à une concentration minimale quantifiable de 10,4 ppb Cu (160 nM) pour un temps de dépôt de 10 s.

Les limites de détection et de quantification pour l'analyse du cuivre par chronopotentiométrie sur microélectrode d'or en milieu hydrothermal et dans les conditions optimales décrites dans le tableau III-1 sont établies comme suit :

Limite de détection ( $t_d = 10$ s) :	3 ppb Cu soit 50 nM
Limite de quantification ( $t_d = 10$ s) :	10 ppb Cu soit 0,16 $\mu$ M

Lorsque l'échantillon est peu concentré, cette limite de détection peut être améliorée en augmentant le temps de dépôt. Pour un échantillon contenant 2,6 nM de cuivre, un temps de dépôt de 240 s permet d'atteindre une limite de détection de 0,2 nM.

### I.11 Exemple d'analyse

La figure III-10 montre le dosage du cuivre d'une eau hydrothermale filtrée à 0,45  $\mu$ m dans les conditions électrochimiques optimales retenues. Ce dosage a été effectué selon la méthode des ajouts dosés.

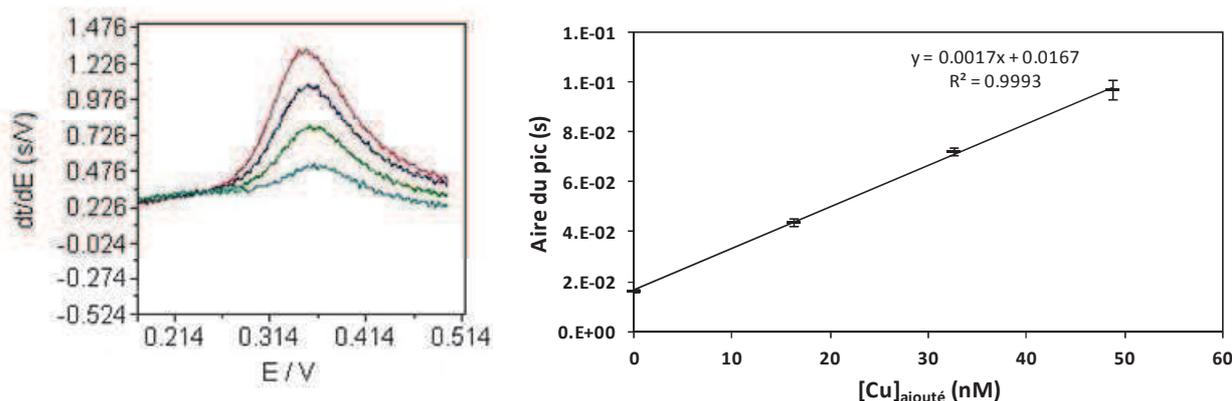


Figure III-10. Dosage du cuivre électroactif d'une eau de mer hydrothermale (échantillon + trois ajouts de 16 nM de cuivre) ;  $E_d = -0,7$  V ;  $t_d = 180$  s ;  $I_{redissolution} = 5$  nA.

La concentration en cuivre électroactif initialement présente dans l'échantillon est indiquée par l'abscisse correspondant à  $y = 0$ . Elle est alors de  $10,0 \pm 0,3$  nM pour l'échantillon hydrothermal considéré.

Le dosage du cuivre total est effectué dans les mêmes conditions après acidification de l'échantillon à  $pH = 2$  (acide chlorhydrique).

### I.12 Spécificités du milieu : interaction des sulfures avec la mesure et capacité complexante du milieu.

Les fluides hydrothermaux anoxiques sont des sources non négligeables de sulfures. L'influence des sulfures sur la spéciation du cuivre a fait l'objet de différents travaux (Bourcier et Barnes, 1987 ; Al Farawati et van den Berg, 1999). Ces deux éléments forment des complexes stables et inertes chimiquement ( $CuHS^+$ ,  $Cu(HS)_2$ , et  $Cu_2S_3$ ), entraînant des concentrations en cuivre libre extrêmement faibles en présence de sulfures (Edgcomb et al., 2004).

Si l'échantillon étudié est susceptible de contenir une faible concentration en sulfures du fait de son oxydation au contact de l'air, leur présence en quantité importante dans les milieux anoxiques peut par contre devenir problématique pour l'analyse. Il est donc

nécessaire de contrôler si la mesure du cuivre est toujours réalisable dans un tel environnement.

Lors d'une première expérience, 18,5 ppb de cuivre (0,29  $\mu\text{M}$ ) sont introduits dans un échantillon d'eau de mer, cette concentration correspondant à celles habituellement relevées dans les milieux hydrothermaux, de 0,03 à 5,15  $\mu\text{M}$  (Sarradin *et al.*, 2009). L'échantillon a été préalablement irradié aux UV pendant quatre heures à pH naturel, ce traitement permettant de s'affranchir de l'effet de la matière organique.

Trois ajouts de 20  $\mu\text{L}$  d'une solution de  $\text{Na}_2\text{S}$  à 0,91 mM, soit 5,22  $\mu\text{M}$ , sont alors introduits, une mesure étant effectuée entre chaque ajout. Les résultats de ce suivi sont présentés sur la figure III-11. Le signal mesuré diminue de 80% dès le premier ajout de sulfures. Au quatrième ajout, le signal a perdu 92,5% de son intensité. Cette baisse du signal est liée à la complexation progressive du cuivre libre disponible par les sulfures. Le signal persistant malgré la présence de sulfures en large excès vis-à-vis du cuivre pourrait s'expliquer par une certaine labilité des complexes formés.

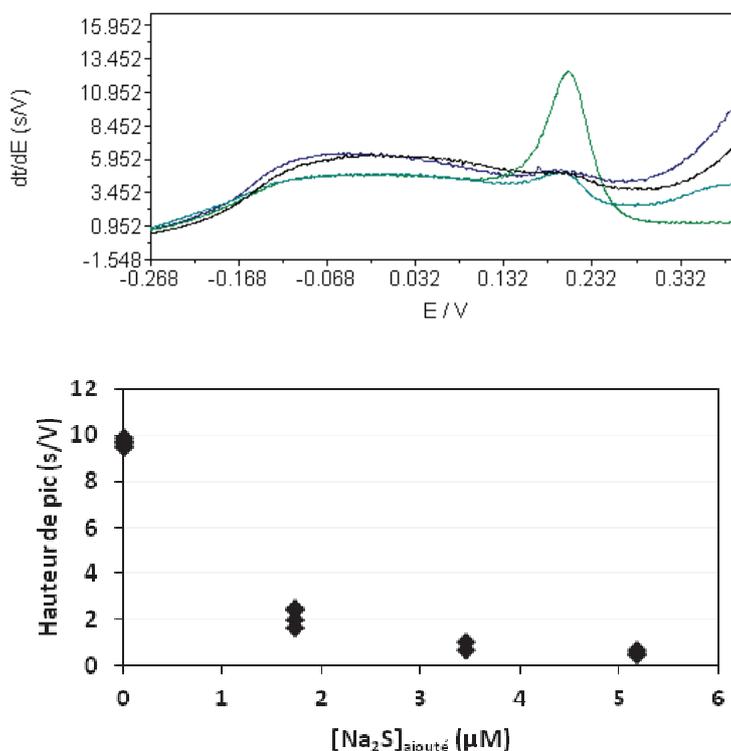


Figure III-11. Influence d'ajouts de sulfures sur la mesure du cuivre par chronopotentiométrie dans une eau de mer irradiée à pH naturel.  $E_{\text{dépôt}} = -0,7 \text{ V}$  ;  $t_{\text{dépôt}} = 10 \text{ s}$  ;  $I_{\text{redissolution}} = 5 \text{ nA}$ .

Dans un nouvel aliquote du même échantillon, l'analyse du cuivre électroactif par chronopotentiométrie est alors effectuée en utilisant des ajouts dosés de cuivre (ajouts de 20  $\mu\text{L}$  d'une solution de cuivre à 10 ppm) dans les conditions présentées dans le tableau III-1.

Les résultats sont reportés dans la figure III-12. Les ajouts de cuivre n'ont pas le même effet sur le signal qu'en l'absence de sulfures (figure III-9). En l'absence de sulfures, les ajouts entraînaient une évolution linéaire du signal. Ici, en présence de sulfures, les premiers ajouts n'entraînent pas l'apparition d'un signal. L'augmentation significative du signal n'apparaît qu'après l'ajout de 60 ppb du cuivre. Cette rétention du cuivre libre ajouté correspond à la complexation forte induite par les sulfures. Le signal augmente très faiblement lors des premiers ajouts ; ceci est probablement lié à la faible labilité des complexes, qui restent majoritaires par rapport au cuivre libre. A partir de 50 ppb de Cu ajoutés, on observe une évolution linéaire et de pente importante, correspondant au signal du cuivre libre après que tous les sites complexants aient été occupés.

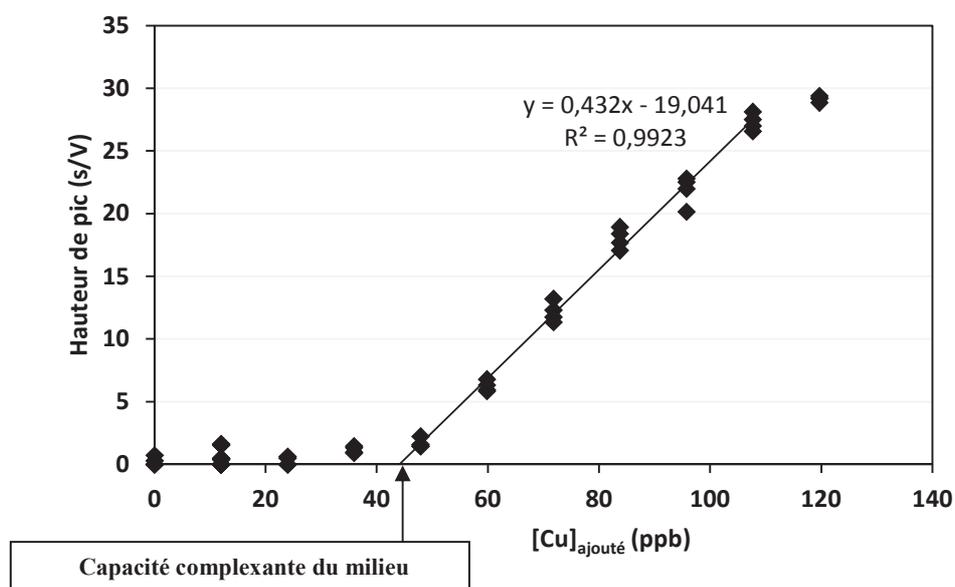


Figure III-12. Analyse du cuivre par chronopotentiométrie dans une eau de mer irradiée à pH naturel en présence de sulfures (5,22 pM).  $E_{\text{dépôt}} = -0,7\text{V}$  ;  $t_{\text{dépôt}} = 10\text{s}$  ;  $I_{\text{redissolution}} = 5\text{nA}$ .

Afin de vérifier que cette pente, autour de  $400\text{ ms}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{ppb}^{-1}$  pour cette électrode et ce milieu, correspond bien à la mesure du cuivre libre, la même expérience a été effectuée en l'absence de ligands, dans un milieu NaCl 0,5M, qui n'interfère pas avec l'analyse. Le comportement du cuivre observé est le même que dans les échantillons de fluide hydrothermal

ou l'eau de mer. De plus, la pente reste du même ordre de grandeur, que la mesure soit faite sans sulfures ( $408 \text{ ms.V}^{-1}.\text{ppb Cu}^{-1}$ ) ou en présence de  $0,15 \text{ }\mu\text{M}$  de sulfures ( $401 \text{ ms.V}^{-1}.\text{ppb Cu}^{-1}$ ).

L'évolution linéaire observée dans l'eau de mer correspond donc bien à celle du cuivre libre. La différence observée dans les courbes d'ajouts en présence et en l'absence de sulfures reflète le pouvoir des ligands présents à complexer le cuivre ajouté. La zone de transition avant l'apparition du signal permet de déterminer directement la capacité complexante du milieu vis-à-vis du cuivre par titration (*Coale and Bruland, 1988*). En présence de  $4,3 \text{ }\mu\text{M}$  de  $\text{HS}^-$  libre, elle est de  $44 \text{ ppb}$ , soit  $0,69 \text{ }\mu\text{M}$ . Les concentrations de cuivre et de sulfures utilisées sont de l'ordre de celles rencontrées dans les milieux hydrothermaux. A titre de comparaison, dans un échantillon hydrothermal naturel frais, et par conséquent contenant une certaine quantité de sulfures non dégradés, l'analyse réalisée sur macroélectrode indiquait une capacité complexante de  $2,0 \text{ }\mu\text{M}$ , soit du même ordre de grandeur. La différence est également liée à la présence dans l'échantillon naturel d'autres ligands forts de type organique (*Sander et al., 2007*). La stabilité du ou des complexe(s) formé(s) est liée à sa constante de formation conditionnelle, qui tient compte des réactions secondaires et de la concentration du ligand.

### **I.13 Pseudopolarographie**

Les complexes du cuivre susceptibles de se former peuvent être classés en deux groupes selon leur stabilité dans le milieu : les espèces réversibles et les espèces irréversibles. Les espèces réversibles sont caractérisées par le fait qu'à proximité de l'électrode, elles se dissocient dans la couche de diffusion. L'ion métallique libre peut ensuite être réduit à l'électrode. Les espèces irréversibles quant à elles ne se dissocient pas jusqu'à ce que le métal pris dans le complexe soit réduit à un potentiel lié à la constante de stabilité thermodynamique.

Grâce à ces propriétés, Gibbon-Walsh *et al.* (2011) ont mis en évidence la présence de multiples complexes du cuivre dans la baie de Liverpool. Ces auteurs ont utilisé une technique électrochimique consistant à appliquer plusieurs potentiels de dépôt entre  $0,3 \text{ V}$  et  $-1,4 \text{ V}$  (pseudopolarographie). Les pseudopolarogrammes obtenus montraient plusieurs vagues,

correspondant à la réduction des complexes plus ou moins labiles du cuivre. Ils ont également montré qu'après une irradiation UV, le pseudopolarogramme montre une seule vague, qui indique que tous les complexes ont été dissociés et que le cuivre est présent uniquement sous forme labile. Des pseudopolarogrammes ont été réalisés sur des échantillons hydrothermaux provenant de la campagne MoMARSAT 2011 ainsi que sur une eau de mer traitée par irradiation UV (figure III-13). L'eau de mer irradiée présente une seule vague, à 200 mV, correspondant au cuivre labile. Dans les potentiels inférieurs à 200 mV, le signal perd en sensibilité. Le fluide hydrothermal quant à lui présente un pseudopolarogramme très différent. Il montre une vague de réduction à -0,7 V ( $\Delta E_2$ ) environ puis une zone où l'on peut suspecter un changement de pente, à -0,1 V ( $\Delta E_1$ ). Le pseudopolarogramme réalisé en milieu hydrothermal met en évidence la présence de différents types de complexes du cuivre. Dans le chapitre IV, nous nous proposons de suivre le comportement du cuivre et de ces complexes le long du gradient de dilution. Dans le chapitre VI, la pseudopolarographie sera mise en œuvre afin de différencier les groupes de complexes présents.

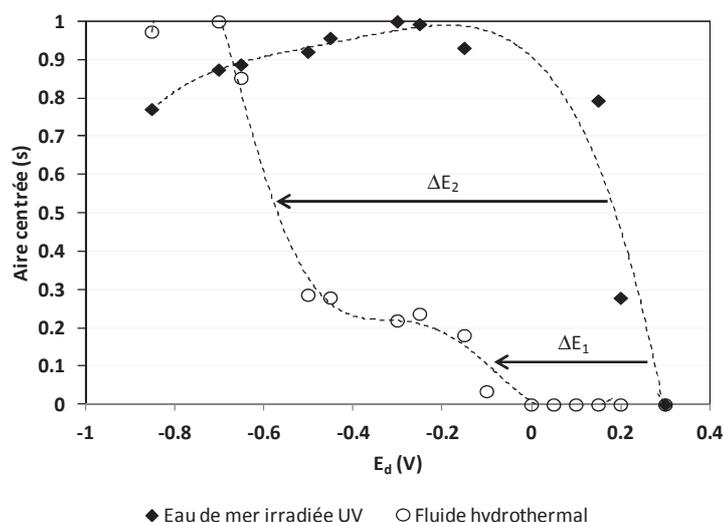


Figure III-13. Pseudopolarogrammes d'un fluide hydrothermal issu de la campagne MoMARSAT 2011 (cercles vides) et d'une eau de mer minéralisée par irradiation UV et enrichie en cuivre (rade de Brest ; 120 nM Cu) (diamants pleins). Les aires sont centrées pour s'affranchir de l'effet d'échelle. L'ordonnée « zéro » indique les valeurs situées sous la limite de détection de la méthode.

## **II. Mise au point d'une méthode chronopotentiométrique employant une électrode d'or vibrante pour la détermination des sulfures en milieu hydrothermal**

Le développement d'une méthode d'analyse pour les sulfures dans les milieux hydrothermaux a fait l'objet d'un article publié dans la revue *Analytica Chimica Acta*. Un résumé en français est présenté ci-dessous suivi de la publication.

### **Résumé :**

Une méthode d'analyse électrochimique rapide utilisant la chronopotentiométrie de redissolution est présentée pour la détermination des sulfures dans des échantillons marins hydrothermaux non traités. Les sulfures sont déposés à  $-0,25$  V (vs Ag/AgCl, KCl 3 M) sur une microélectrode vibrante de type fil, puis redissous sous l'application d'un courant de réduction constant (généralement  $-2$   $\mu$ A). Les conditions hydrodynamiques sont modifiées par l'effet de la vibration. Elle permet un temps de dépôt restreint, nécessaire ici pour minimiser la volatilisation d' $H_2S$ . La limite de détection est de 30 nM avec un temps de dépôt de 7 s. Cette limite de détection est comparable à celle de la technique voltamétrique la plus sensible à ce jour, qui utilise une électrode à goutte de mercure, et est bien en-dessous de celles reportées précédemment pour d'autres électrodes potentiellement applicables à des analyses *in situ*.



# Sulfide determination in hydrothermal seawater samples using a vibrating gold micro-wire electrode in conjunction with stripping chronopotentiometry

Virginie Aumond<sup>a</sup>, Matthieu Waeles<sup>a,\*</sup>, Pascal Salaün<sup>b</sup>, Kristoff Gibbon-Walsh<sup>a,b,c</sup>, Constant M.G. van den Berg<sup>b</sup>, Pierre-Marie Sarradin<sup>d</sup>, Ricardo D. Riso<sup>a</sup>

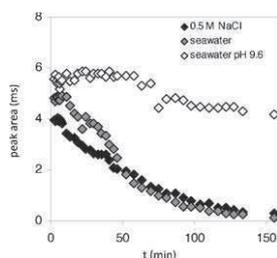
<sup>a</sup> Université de Bretagne Occidentale, IUEM, Lemar UMR CNRS 6539, Place Copernic, F-29280 Plouzané, France

<sup>b</sup> Ocean Sciences, School of Environmental Sciences, University of Liverpool, Liverpool L69 3GP, UK

<sup>c</sup> RCMO-PROTEE Laboratory, University of Toulon and Var, BP 132, 83957 La Garde, France

<sup>d</sup> Ifremer, Institut Carnot EDROME, REM/EEP BP 70, F-29280 Plouzané, France

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 6 July 2012

Received in revised form

24 September 2012

Accepted 26 September 2012

Available online 4 October 2012

### Keywords:

Sulfide

Stripping chronopotentiometry

Vibrating electrode

Gold

Seawater

Hydrothermal

## ABSTRACT

A rapid electrochemical stripping chronopotentiometric procedure to determine sulfide in unaltered hydrothermal seawater samples is presented. Sulfide is deposited at  $-0.25$  V (vs Ag/AgCl, KCl 3 M) at a vibrating gold micro-wire and then stripped through the application of a reductive constant current (typically  $-2$   $\mu$ A). The hydrodynamic conditions are modulated by vibration allowing a short deposition step, which is shown here to be necessary to minimize  $H_2S$  volatilization. The limit of detection (LOD) is 30 nM after a deposition step of 7 s. This LOD is in the same range as the most sensitive cathodic voltammetric technique using a mercury drop electrode and is well below those reported previously for other electrodes capable of being implemented in situ.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Free sulfide ( $H_2S$ ,  $HS^-$ ,  $S^{2-}$ ) is an exceedingly important substance in the aquatic environment. It is both a potent poison for many aquatic organisms, even at concentrations in the micromolar

range [1] and an energy source for sulfur bacterial symbionts found in chemosynthetic communities [2,3]. Due to its strong affinity for most metal ions, sulfide can be stabilized through the formation of complexes and precipitates, thus acting as an important chelate in the regulation of metal availability to organisms [4–7].

Various methods have been developed for measuring sulfide in seawater. Spectrophotometric detection of methylene blue is the usual technique and allows sulfide measurements in the 1–1000  $\mu$ M range. It is based on the specific reaction between

\* Corresponding author. Tel.: +33 298498696.

E-mail address: [waeles@univ-brest.fr](mailto:waeles@univ-brest.fr) (M. Waeles).

free sulfide and *N,N*-dimethyl-*p*-phenylenediamine [8] and in conjunction with flow injection analysis (FIA) this technique can be implemented *in situ* [9–11]. Gas chromatography (GC) is currently the most sensitive technique; using a liquid nitrogen-cooled trapping and a flame photometric detection, Radford-Knoery and Cutter [12] developed a GC method allowing total dissolved sulfide determination (i.e. free sulfide + complexed sulfide) with a detection limit of 0.5  $\mu\text{M}$ .

However, because of their low-cost and compactness, electrochemical techniques represent a prudent alternative, with the capability to be implemented *in situ*. Direct monitoring at levels in the micromolar range has been conducted by (i) potentiometry with the combined use of a pH electrode and a Ag/Ag<sub>2</sub>S ion-selective electrode [13]; (ii) amperometry with a glass-coated platinum electrode [14]; or (iii) voltammetry with a solid-state gold–amalgam (Au/Hg) wire [5,15] or a bismuth film wire electrode [16]. For sulfide determination below 1  $\mu\text{M}$ , a preconcentration step (i.e. stripping technique) is required. Cathodic stripping voltammetry (CSV) is the most widely used technique and has been mostly associated with a mercury drop electrode [e.g. 17,18]. Al Farawati and Van den Berg [19] showed however, that waste metallic mercury, which is produced by the mercury drop system, rapidly precipitates with free sulfide thus leading to uncertainties in its determination. By using a flow-analysis system, they solved this problem reporting a 0.5 nM detection limit for a 60 s deposition time. Notably, when using CSV with a mercury drop, purging with an inert gas is necessary to remove dissolved oxygen. Such addition of a gas can lead to perturbations of the medium with potential loss of H<sub>2</sub>S, pH change and corresponding variations of chemical equilibrium, and a decrease of sample throughput due to a minimum of 5 min purging per sample. CSV at a bismuth film electrode wire has also been investigated [16] but the reported detection limit (1  $\mu\text{M}$  after 30 s of preconcentration) does not offer any improvement when compared to direct determination by linear scan voltammetry or square-wave voltammetry [15].

In this study, we investigated the suitability of a vibrating gold microwire electrode (VGME) for measuring sulfide in seawater. The hydrodynamic modulation by vibration of the working electrode results in a very stable convection conditions [20] and a thin diffusion layer ( $\sim 2 \mu\text{m}$ ) [21,22]. Moreover this kind of system has proved its potential for *in situ* analysis [22]. Here the VGME electrode was tested in conjunction with cathodic stripping chronopotentiometry (SCP). In SCP, the preconcentration step is the same as in stripping voltammetry, whereas the stripping step is performed through the application of a constant oxidative or reductive current [23]. SCP has been used for the determination of metals and metalloids in seawater at low concentrations [24–29]. Detection of sulfide by SCP was recently reported in waste water using a macro-porous mercury-film electrode [30]. Although a low detection limit is reported ( $\sim 20 \text{ nM}$ ), measurements take several minutes and the procedure requires a medium exchange before the stripping step which limits its potential application for *in situ* analysis. We report here for the first time the determination of sulfide in seawater at a VGME by SCP. The method does not require medium exchange, deaeration or reagent addition and is potentially applicable for on-board analysis immediately after sampling or even *in situ* analysis.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents

Water used to prepare reagents and preliminary working solutions was ultrapure deionised water ( $>18 \text{ M}\Omega$ ) from a Milli-Q Element system (Millipore®, St Quentin, France). The HS<sup>-</sup> stock solution ( $\sim 70 \text{ mM}$ ) was prepared from Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O (Sigma), stored

at 4 °C and standardized every 2 weeks by iodometric titration [8,31]. From this stock solution, working solutions (in the range 0.03–10 mM) were prepared daily, just before the beginning of a set of experiment. A pH 9.6 buffer was prepared with 0.01 M NH<sub>4</sub>OH and 0.01 M NH<sub>4</sub>Cl (Fluka). A 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (Fluka) was used for electrode conditioning. For interference experiments, different aqueous standard stock solutions were freshly prepared: glutathione (Sigma–Aldrich) 5 mM, thioacetic acid (Fluka) 14  $\mu\text{M}$  and elemental sulfur (Pestanal, Sigma) 3.2 mM. Due to its low solubility in water, elemental sulfur was first dissolved into 10 mL THF and 100 mL ethanol. A 0.5 M NaCl (Fluka) solution was also prepared for the dilution of some samples.

### 2.2. Sample collection

For optimization of the technique, various tests using seawater were performed on (i) a coastal seawater sample collected in the Bay of Brest and (ii) hydrothermal samples collected at Lucky Strike vent field (Mid-Atlantic Ridge, 37.3°N) in the seawater-hydrothermal mixing zone (temperature range 4–70 °C) during the MoMARSAT 2010 cruise (see [32] for the description of the sampling sites and procedures). Hydrothermal seawater samples were immediately stored at –20 °C with minimum headspace as previously recommended for thioarsenic species [33] until optimization tests at the laboratory. The usual way to preserve sulfide is to create a precipitation of total sulfide by adding an excess of Zn ion [34]. However, freezing was selected here in order to minimize changes in chemical equilibria and therefore analyse samples which are as close as possible to realistic, natural conditions. Mg concentrations were measured in these hydrothermal samples in order to know the degree of dilution of seawater with the hydrothermal fluid. They were determined by ICP-OES (Ultima 2, Horiba Jobin Yvon, Pôle Spectrométrie Océan) with a precision under 0.5%. Obtained concentrations were in the range of 45–53 mM indicating that these samples contained between 85 and 100% seawater. Fe and Mn were also measured by ICP-OES (precision <1%); concentrations were in the range 1.5–5.7  $\mu\text{M}$  and 16–55  $\mu\text{M}$ , respectively.

### 2.3. Instrumentation

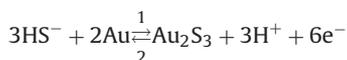
Electrochemical instrumentation was a  $\mu\text{Autolab(III)}$  potentiostat and a IME 663 interface from Metrohm (Switzerland). Data was processed with GPES 4.9 software. A 50 mL three-electrode cell was used containing the working electrode (WE), a counter electrode consisting of a 200  $\mu\text{m}$  iridium wire (from Goodfellow, UK), heat-sealed in a propylene pipette tip, 3 mm protruding; the reference electrode was a glass Ag/AgCl/KCl (3 M). The WE was a bare gold microwire electrode, prepared as described by Nyholm and Wikmark [35] and Gibbon-Walsh et al. [36], briefly: a 10  $\mu\text{m}$  diameter gold microwire (99.99%, hard, Goodfellow) was heat-sealed in a 100  $\mu\text{L}$  polypropylene pipette tip with about 0.5 mm protruding. This tip was then fitted onto a 1 mL polypropylene pipette tip, which had a vibrator incorporated and an insulated connecting single core electrical cable protruding  $\sim 1 \text{ cm}$  at the bottom, which made contact with the WE. The cell was PTFE for analyses and a separate, plastic, cell was used for electrode conditioning in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 2.4. Electrode conditioning

The WE was conditioned each day before a set of experiments in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M using cyclic voltammetry (5 scans) from –0.2 to 1.5 V (105 mV s<sup>-1</sup>). The symmetry and area of the reduction peak of the gold oxide monolayer were used to check the behavior of the electrode and monitor the gold surface, respectively [37].

## 2.5. Sulfide determination by stripping chronopotentiometry

Stripping chronopotentiometry (SCP) consists of 2 steps: electrolysis and stripping. During electrolysis (also named deposition step),  $\text{HS}^-$  is deposited at the gold wire by applying an oxidizing potential. In this condition,  $\text{Au}(0)$  at the electrode surface is oxidized to  $\text{Au}(\text{III})$  with which the  $\text{HS}^-$  reacts as follows [16]:



The amount of deposited sulfide ( $n_s$ ) is determined by Fick's diffusion laws assuming a constant diffusion layer size at any time during the deposition step (Eq. (1)):

$$n_s = \frac{[\text{HS}^-]DA t_d}{\delta_e} \quad (1)$$

where  $[\text{HS}^-]$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) is the bulk concentration of sulfide,  $D$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) its diffusion coefficient,  $\delta_e$  (cm) the diffusion layer thickness under vibrated conditions,  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) the electrode surface area, and  $t_d$  (s) the deposition time.

During the stripping step, the application of a constant reductive current leads to the reduction of  $\text{Au}(\text{III})$  (direction 2 in the above reaction). The amount of sulfide is directly related to the time corresponding to the reduction of  $\text{Au}(\text{III})$  to  $\text{Au}(0)$  which is obtained by monitoring the variation of the WE potential ( $E$ ) as a function of time ( $t$ ). From this chronopotentiogram, a derivative curve (i.e.  $dt/dE$  vs  $E$ ) is established where the amount of stripped material is proportional to the peak area. It has been shown that the capacitive charging current is effectively eliminated by this signal treatment [38]. The peak area corresponds to the time used to strip the analyte from the electrode ( $t_s$  in ms) and can be expressed as follows [39]:

$$t_s = k \frac{[\text{HS}^-]}{(i_s - i_0)} \quad (2)$$

where  $k$  is a mass transfer coefficient that incorporates  $D$  and  $\delta_e$ ,  $i_s$  the magnitude of the applied current and  $i_0$  the amount of this current lost by side reactions due to diffusion of reducible species to the electrode and/or competing reactions at the electrode substrate surface. Assuming the condition  $i_s \gg i_0$  is fulfilled during stripping, small variations in the diffusion layer will not noticeably affect  $t_s$  in this respect [40].

It is worth noting that both directions 1 and 2 in the above reaction should be considered as a simplified mechanism. Recent studies [41] have shown that the deposition and stripping mechanisms are more complex than previously thought. Anodic processes consist mainly in underpotential deposition of sulfur and possible formation of a sulfur multilayer at the electrode surface competing with the formation of soluble polysulfides. Cathodic processes comprise dissolution of the deposited sulfur-containing layer and formation of insoluble polysulfides with incorporation of a  $\text{Na}^+$  ion. Multiple peaks can be observed depending on the conditions. The mechanistic aspect of the deposition and stripping of sulfur is however beyond the scope of this paper.

Each measurement consisted in two successive SCP scans: an analytical scan with the deposition-stripping steps and a background scan, which is similar to the analytical scan, but with only a 1 s deposition step. The background scan is then subtracted from the analytical scan to give a background corrected scan with well defined peaks, especially at low concentration. Prior to each analytical scan, the electrode was conditioned (cleaned), under vibration, using a potential at  $-1.1 \text{ V}$  for 10 s. A typical procedure for the analytical scan was as follows: vibrator on,  $-1.1 \text{ V}$  (10 s),  $-0.25 \text{ V}$  (7 s), vibrator off, 1 s equilibration, stripping from  $-0.25$  to  $-1.1 \text{ V}$  ( $-2 \mu\text{A}$ ). For the background scan: vibrator on,  $-0.25 \text{ V}$  (1 s), vibrator off, 1 s equilibration, stripping from  $-0.25$  to  $-1.1 \text{ V}$  ( $-2 \mu\text{A}$ ). The

measurements, background subtraction and peak analysis were fully automated through the Project option of the GPES software.

## 3. Results and discussion

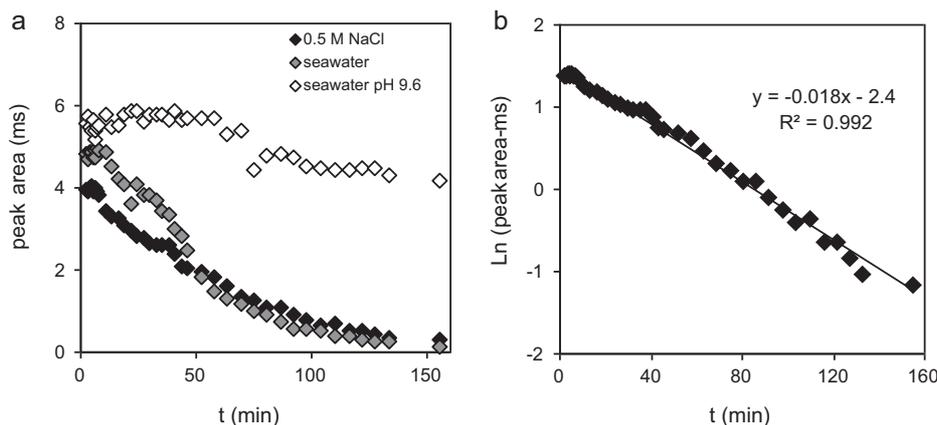
### 3.1. Instability of the sulfide species

Various oxidants in seawater, such as dissolved oxygen [42,43], hydrogen peroxide [44] or iodate [45] are known to react with free sulfide in a matter of hours. Purging of the sample (with  $\text{N}_2$  or Ar), as often required with voltammetric techniques to remove dissolved oxygen, cannot help to solve this problem because such a procedure removes free sulfide [12,46]. Conditions created by some techniques can also enhance the rate loss of free sulfide (e.g. by electromotive force [47]). For instance, when using a mercury drop electrode, the sulfide peak is rapidly lost (few minutes) due to precipitation with mercury present in the voltammetric cell [19]. Recently, DeLeon et al. [48] demonstrated that the loss of sulfide for samples exposed to air is not due to oxidation but to  $\text{H}_2\text{S}$  volatilization. They reported half lives of few minutes and tens of seconds in samples exposed to air and samples bubbled with nitrogen respectively.

The stability of the sulfide peak at the gold microwire electrode was tested here in various non deoxygenated media: (i) 0.5 M NaCl, (ii) natural coastal seawater and (iii) natural coastal seawater buffered at pH 9.6 (Fig. 1a). For this purpose, repetitive electrolysis-stripping cycles were undertaken in solutions exposed to air and spiked with  $13 \mu\text{M}$  of sulfide. For NaCl (0.5 M) and natural seawater, the sulfide peak was stable for  $\sim 10$  min after which a decrease was observed, with 50% of the initial signal being lost after  $\sim 40$  min. As illustrated in Fig. 1b, the loss rate constants were estimated to  $1.8\% \text{ min}^{-1}$  for NaCl 0.5 M and  $2.6\% \text{ min}^{-1}$  for seawater. For seawater buffered at pH 9.6, the peak stability was much greater ( $\sim 1$  h) with 20% loss after 2 h. Following the hypothesis that a first order kinetic also occurs in seawater buffered at pH 9.6, the rate of sulfide loss was  $\sim 0.2\% \text{ min}^{-1}$ . The half-life of sulfide in pH 8 seawater in oxidizing conditions and samples not exposed to air is  $\sim 26$  h [47]. Our data, with significant losses after only a few minutes (half life of  $\sim 30$  min) and their pH dependence suggest that the loss is due to  $\text{H}_2\text{S}$  volatilization rather than oxidation and is independent of a potential loss of sensor sensitivity. Analysis of sulfide in natural seawater (including standard additions) can thus be done if achieved within few minutes. Optimization of the various parameters consisted in decreasing the overall measurement time.

### 3.2. Optimization of the electrochemical parameters

Optimization of the electrochemical parameters was done using an unaltered hydrothermal stock sample containing approximately  $0.5 \mu\text{M}$  of sulfide. From this stock sample, different aliquots of  $\sim 15 \text{ mL}$  were used and the whole optimization procedure presented below was realized within 2 days, in order to avoid strong changes with respect to the analyte. The free sulfide reduction peak was located at approximately  $-1.0 \text{ V}$  vs Ag/AgCl (KCl, 3 M). The influence of the deposition potential ( $E_d$ ) was tested from  $-0.9 \text{ V}$  to  $+0.1 \text{ V}$  (Fig. 2a). The signal response strongly increased when  $E_d$  was varied between  $-0.75$  and  $-0.25 \text{ V}$  whilst decreasing at more positive potentials. The reasons for such a decrease could be due to the reactions of various species present in the sample either: (1) Blocking of the gold electrode surface following Fe(II) and Mn(II) oxidation to their more oxidized, insoluble, precipitates in Fe and Mn rich waters [36] as it is the case for the hydrothermal samples used here. However, a similar decrease was observed in coastal seawater (i.e. containing low levels of Fe and Mn) spiked with free sulfide. Or (2), Formation of polysulfide at the working electrode



**Fig. 1.** (a) Stability of sulfide (initial concentration,  $13 \mu\text{M}$ ) in 0.5 M NaCl, seawater at natural pH and seawater buffered at pH 9.6 with 0.01 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  and 0.01 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . (b)  $\ln(\text{peak area})$  as a function of time for testing first order kinetic (only NaCl 0.5 M is presented). Electrochemical conditions:  $E_d = -0.25 \text{ V}$ ;  $t_d = 10 \text{ s}$  (without vibration);  $i = -2 \mu\text{A}$ ;  $E_c = -1.1 \text{ V}$ ;  $t_c = 10 \text{ s}$ .

occurs at more positive anodic potentials ( $> -0.2 \text{ V}$ , [41]) and result in several cathodic peaks [49] located in the region of the sulfide signal (as the one observed here at  $\sim -0.8 \text{ V}$ , Fig. 2b). The formation of these species at the electrode could reduce the amount of deposited sulfide. Taking the above evolution of the sulfide signal into account, a deposition potential of  $-0.25 \text{ V}$  was chosen for subsequent experiments.

The effect of the intensity of the stripping current ( $i_s$ ) was studied with the aim of obtaining a sensitive and reproducible signal. As illustrated in Fig. 3, the signal ( $t_s$ ) strongly increased from 1 ms to  $\sim 500 \text{ ms}$  by varying the stripping current from  $-3 \mu\text{A}$  to  $-0.2 \mu\text{A}$ . For the sample used for optimization, the signal was reproducible over the range of tested values. However, for many other samples, especially those having relatively high sulfide content ( $> 1 \mu\text{M}$ ), an irreproducible signal was often observed for stripping currents under  $1 \mu\text{A}$  (absolute value). As illustrated in Fig. 3b, the sulfide signal was close to the negative potential limit of the electrode due to reduction of cations from the electrolyte (mainly  $\text{Na}^+$ ) or water ( $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ ) [50]. A reduction current of  $-2 \mu\text{A}$  was found to be generally satisfactory (Fig. 3c) and was therefore selected for further tests.

### 3.3. Linear response of sulfide signal

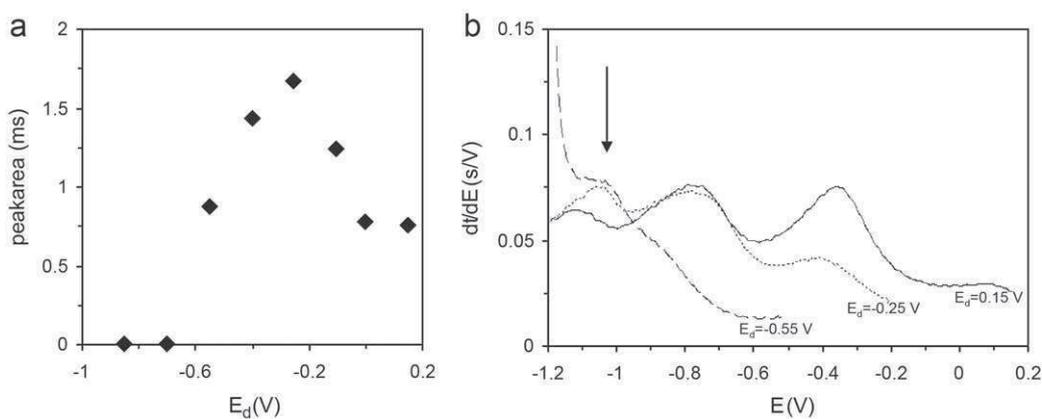
The linear range of signal response was examined through standard additions of free sulfide to an unaltered hydrothermal sample. The peak area was found to increase nearly linearly over the

range  $0\text{--}20 \mu\text{M}$  (Fig. 4a), however, the shape of the signal changed over the course of the experiment. A loss of symmetry was observed and a narrow peak emerged from the initial signal after addition of  $\sim 5 \mu\text{M}$ . This narrow peak was also observed at increased deposition time indicating that the development of this peak depends on the amount of deposited sulfide. According to Gao et al. [49] and Bura-Nakic et al. [41], this is related to the formation of polysulfide adlayers on the gold. Whatever the nature of the sulfide species, the conditioning of the electrodes at  $-1.1 \text{ V}$  for 10 s was always efficient in removing the adsorbed species. This is consistent with previous observations that desorption occurs through reductive dissolution at potentials below  $\sim -0.9 \text{ V}$  [41,51].

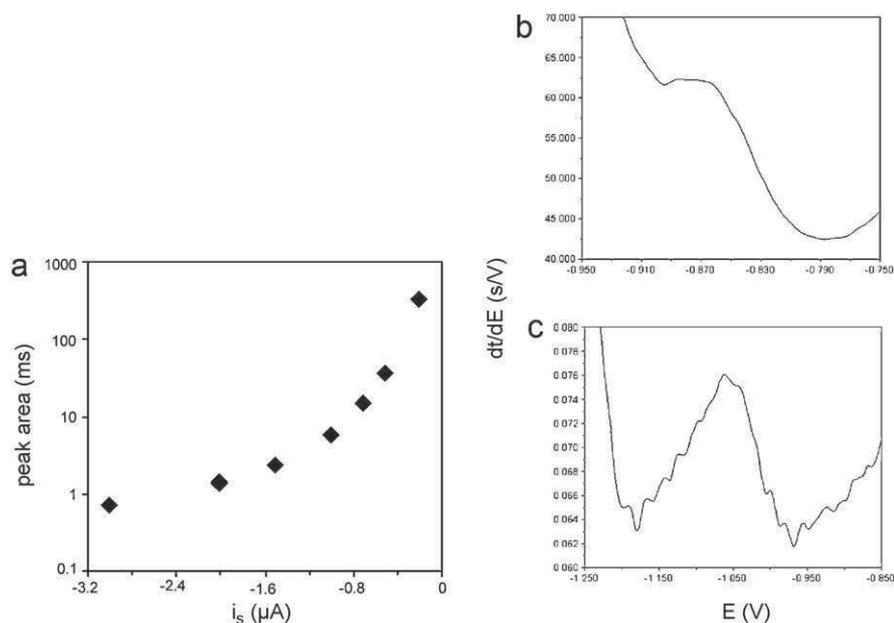
Using our microwire electrode (real surface area of  $0.85 \text{ mm}^2$  including surface roughness; estimated from [37]), the peak-shape changed for signals over 10 ms. Fig. 4b illustrates however, that good linearity is achieved when standards additions are conducted before the change of the peak-shape. For quantification of sulfide concentrations, it is necessary to dilute samples with a 0.5 M NaCl solution prior to calibration in order to stay within the linear range of the method.

### 3.4. Limit of detection, reproducibility and electrode stability

The limit of detection (LOD) was evaluated from  $3 \times$  the standard deviation (SD) of 9 measurements in an unaltered hydrothermal sample containing  $58 \text{ nM}$  sulfide. For a deposition time of 7 s, the SD was 20% giving a LOD of around  $30 \text{ nM}$ . By increasing the deposition



**Fig. 2.** (a) Influence of deposition potential on free sulfide stripping signal. (b) Typical stripping signals obtained with  $E_d = -0.45 \text{ V}$ ,  $E_d = -0.25 \text{ V}$  and  $E_d = 0.15 \text{ V}$ . The black arrow indicates the position of the sulphide peak. Unaltered hydrothermal sample. Electrochemical conditions:  $t_d = 7 \text{ s}$  (with vibration);  $i = -2 \mu\text{A}$ ;  $E_c = -1.1 \text{ V}$ ;  $t_c = 10 \text{ s}$ .



**Fig. 3.** (a) Influence of stripping current on free sulfide stripping signal. (b) Typical stripping signal obtained with  $i_s = -0.3 \mu\text{A}$ . (c) Typical stripping signal obtained with  $i_s = -0.2 \mu\text{A}$ . Unaltered hydrothermal samples. Electrochemical conditions:  $t_d = 7$  s (with vibration);  $E_d = -0.25$  V;  $E_c = -1.1$  V;  $t_c = 10$  s.

time to 60 s, the LOD was lowered to 10 nM (SD=6%,  $n=8$ ). Detection of lower concentrations was tested with a deposition time of 240 s. For a sample containing 6 nM, the LOD for a deposition time of 240 s was 3 nM (SD = 15%,  $n=4$ ). This deposition time represents however an upper limit since quantification by standard addition must be carried out within a few minutes.

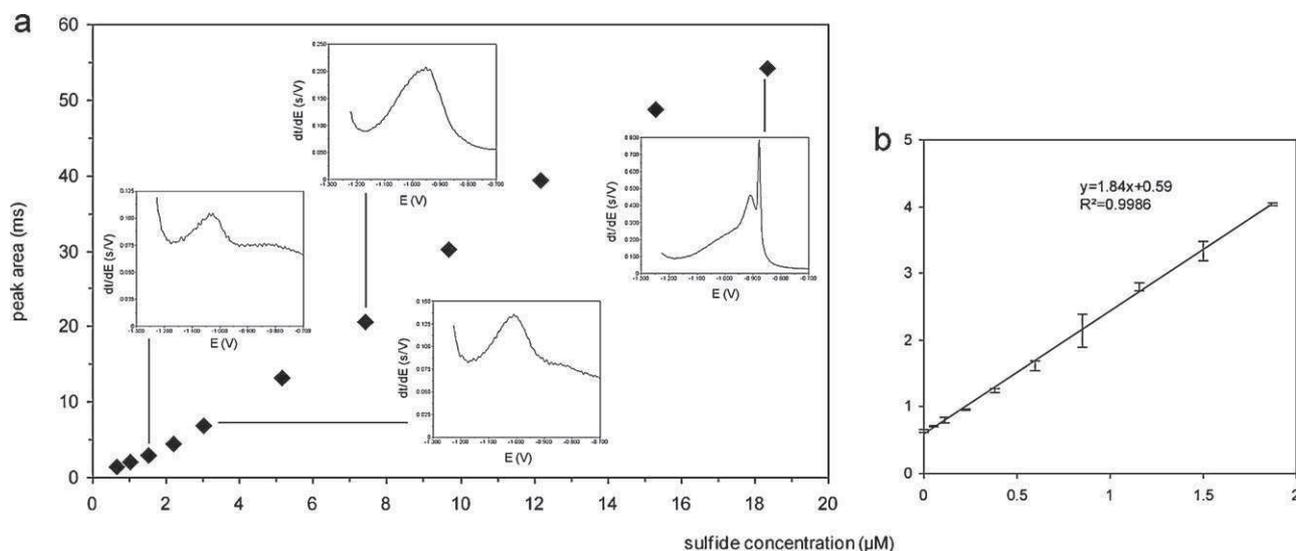
The reproducibility ( $n=5$ ) was assessed on two unaltered hydrothermal samples containing different amount of sulfide. For the sample containing  $0.18 \mu\text{M}$  the reproducibility was 15% ( $0.18 \pm 0.3 \mu\text{M}$ ). Due to its high concentration, the sample containing  $15.1 \mu\text{M}$  of sulfide was diluted in ultrapure water containing 0.5 M NaCl. Aliquots were prepared before each analysis by diluting ten times the original sample. An example of this analysis is illustrated in fig. 5. The obtained reproducibility was 11% ( $15.1 \pm 1.7 \mu\text{M}$ ).

In absence of certified reference material for such chemical species, sulfide concentrations were measured after adding a known amount of sulfide in (i) a NaCl 0.5 M solution and (ii) an hydrothermal sample in which free sulfide was first let to volatilize. Obtained concentrations gave recoveries of  $90 \pm 8\%$  ( $n=3$ ) and  $104 \pm 9\%$  ( $n=3$ ), respectively.

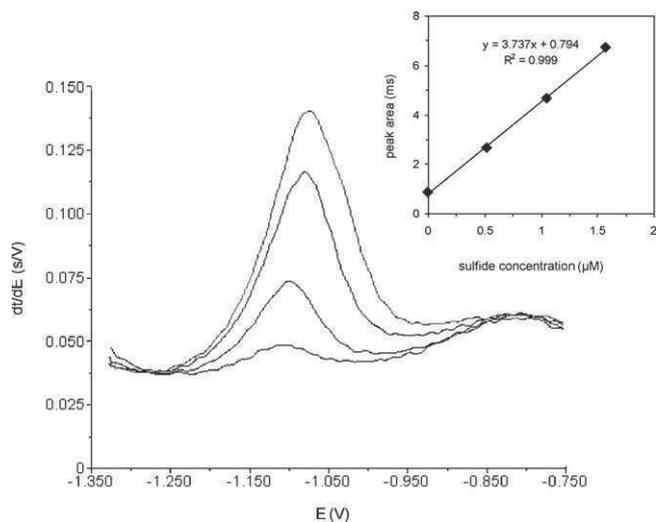
It is worth noting that the same electrode was used continuously over a period of 6 month highlighting its long stability when used with the recommended procedure.

### 3.5. Interferences

On the mercury electrode, elemental sulfur ( $\text{S}^0$ ) and organic thiols are known to produce cathodic peaks that interfere with sulfide [21]. Additions of thioacetic acid ( $\text{CH}_3\text{COSH}$ ) and of  $\text{S}^0$  and



**Fig. 4.** Influence of sulfide concentrations on stripping signal (a) sulfide concentrations in the range 0–20  $\mu\text{M}$ ; (b) sulfide concentrations in the range 0–2  $\mu\text{M}$ . Unaltered hydrothermal samples. Electrochemical conditions:  $t_d = 7$  s (with vibration);  $E_d = -0.25$  V;  $E_c = -1.1$  V;  $t_c = 10$  s. For experiment presented in (b), mean  $\pm$  SD ( $n=4$ ).



**Fig. 5.** Example of sulfide determination in a hydrothermal sample (Lucky Strike vent field) under optimized parameters:  $t_d = 7$  s (with vibration);  $E_d = -0.25$  V;  $E_c = -1.1$  V;  $t_c = 10$  s. Obtained concentration: 210 nM.

**Table 1**

Influence of addition of thioacetic acid ( $\text{CH}_3\text{COSH}$ ), glutathione (GSH) and elemental sulfur ( $\text{S}^0$ ) on sulfide signal. Initial sulfide concentration:  $1.0 \mu\text{M}$ . Each determination was realized in duplicate and is given with the standard deviation.

Concentration factor relative to sulfide	$\text{CH}_3\text{COSH}$	GSH	$\text{S}^0$
0	$100 \pm 2\%$	$100 \pm 5\%$	$100 \pm 2\%$
1	$91 \pm 18\%$	$12 \pm 15\%$	$90 \pm 35\%$
10	$31 \pm 17\%$	u	$103 \pm 34\%$
100	u	u	$93 \pm 15\%$

u: undetectable.

glutathione (GSH) which are potentially present in the proximity of hydrothermal organisms [52,53] were tested here in order to examine their influence on the sulfide signal at the gold microwire electrode. These species were added in a non buffered seawater sample containing  $1.0 \mu\text{M}$  sulfide at ratios of 1:1, 10:1 and 100:1 (Table 1). The experiment was carried out quickly (within five minutes) to avoid sulfide loss by volatilization. No clear differences were observed after  $\text{S}^0$  addition suggesting that it does not interfere with sulfide. On the other hand, addition of  $\text{CH}_3\text{COSH}$  and GSH caused a drop in the signal. For  $\text{CH}_3\text{COSH}$ , the drop was  $\sim 70\%$  at the 10:1 ratio. For GSH,  $\sim 90\%$  of the signal was lost at the 1:1 ratio. Considering the low  $pK_a$  of these compounds ( $pK_a = 3.3$  and  $pK_{a1} = 3.6$  for  $\text{CH}_3\text{COSH}$  and GSH, respectively), acido-basic reaction with hydrogenosulfide may enhance  $\text{H}_2\text{S}$  formation and consequently, loss. In any case, the added species were not detected under the electrochemical conditions optimized for sulfide quantification at the VGME.

#### 4. Conclusions

We have presented a stripping chronopotentiometric (SCP) method using a vibrating gold microwire electrode for sulfide quantification in unaltered seawater and hydrothermal samples. The detection limit ( $30 \text{ nM}$  for a  $7 \text{ s}$  deposition time) is lower than those reported for non-stripping techniques and is close to the most sensitive voltammetric method [19] based on a Hg drop electrode (LOD:  $0.5 \text{ nM}$  for a  $60 \text{ s}$  deposition time). Compared to the Hg drop, the strong advantage of the vibrating gold microwire electrode is its capability to be implemented in situ [22]. It is intended to use this method as part of the development of an in situ analyzer for deep sea hydrothermal environments.

#### Acknowledgment

This work was supported by grants 10/2 211 311 from Carnot Institute (Ifremer Edrome).

#### References

- [1] F. Wang, P.M. Chapman, Environ. Toxicol. Chem. 18 (2009) 2526–2532.
- [2] J.M. Brooks, M.C. Kennicutt, C.R. Fisher, S.A. Macko, K. Cole, J.J. Childress, R.R. Bidigare, R.D. Vetter, Science 238 (1987) 1138–1142.
- [3] J.J. Childress, C.R. Fisher, Oceanogr. Mar. Biol. 30 (1992) 337–441.
- [4] D. Dyrssen, Mar. Chem. 24 (1988) 143–153.
- [5] G.W. Luther, T.F. Rozan, M. Tallefert, D.B. Nuzzio, C. Di Meo, T.M. Shank, R.A. Lutz, S.C. Cary, Nature 410 (2001) 813–816.
- [6] N. Le Bris, P.M. Sarradin, J.C. Caprais, Deep Sea Res. Part I: Oceanogr. Res. Papers 50 (2003) 737–747.
- [7] V.P. Edgcomb, S.J. Molyneux, M.A. Saito, K. Lloyd, S. Böer, C.O. Wirsen, M.S. Atkins, A. Teske, Appl. Environ. Microbiol. 70 (2004) 2551–2555.
- [8] J.D. Cline, Limnol. Oceanogr. (1969) 454–458.
- [9] C.M. Sakamoto-Arnold, K.S. Johnson, C.L. Beehler, Limnol. Oceanogr. (1986) 894–900.
- [10] N. Le Bris, P.M. Sarradin, D. Birot, A.M. Alayse-Danet, Mar. Chem. 72 (2000) 1–15.
- [11] R. Vuillemin, D. Le Roux, P. Dorval, K. Bucas, J. Sudreau, M. Hamon, C. Le Gall, P. Sarradin, Deep Sea Res. Part I: Oceanogr. Res. Papers 56 (2009) 1391–1399.
- [12] J. Radford-Knoery, G.A. Cutter, Anal. Chem. 65 (1993) 976–982.
- [13] S. Peiffer, T. Frevert, Analyst 112 (1987) 951–954.
- [14] P. Jeroschewski, C. Steuckart, M. Kühl, Anal. Chem. 68 (1996) 4351–4357.
- [15] P.J. Brendel, G.W. Luther, Environ. Sci. Technol. 29 (1995) 751–761.
- [16] T.J. Waite, C. Kraiya, R.E. Trouwborst, S. Ma, G.W. Luther III, Electroanalysis 18 (2006) 1167–1172.
- [17] I. Ciglenečki, Z. Kodba, B. Čosović, Mar. Chem. 53 (1996) 101–110.
- [18] G.W. Luther, T. Ferdelman, E. Tsamakos, Estuaries Coasts 11 (1988) 281–285.
- [19] R. Al-Faraway, C.M.G. van den Berg, Mar. Chem. 57 (1997) 277–286.
- [20] Z. Bi, C.S. Chapman, P. Salaün, C.M.G. van den Berg, Electroanalysis 22 (2010) 2897–2907.
- [21] K. Gibbon-Walsh, P. Salaün, C.M.G. Van Den Berg, J. Phys. Chem. A (2012).
- [22] C.S. Chapman, C.M.G. van den Berg, Electroanalysis 19 (2007) 1347–1355.
- [23] R.M. Town, H.P. van Leeuwen, J. Electroanal. Chem. 509 (2001) 58–65.
- [24] H. Eskilsson, C. Haraldsson, D. Jagner, Anal. Chim. Acta 175 (1985) 79–88.
- [25] J. Wang, D. Larson, N. Foster, S. Armalis, J. Lu, X. Rongrong, K. Olsen, A. Zirino, Anal. Chem. 67 (1995) 1481–1485.
- [26] R.D. Riso, M. Waeles, S. Garbarino, P. Le Corre, Anal. Bioanal. Chem. 379 (2004) 1113–1119.
- [27] R.D. Riso, M. Waeles, B. Pernet-Coudrier, P. Le Corre, Anal. Bioanal. Chem. 385 (2006) 76–82.
- [28] P. Salaün, B. Planer-Friedrich, C.M.G. Van den Berg, Anal. Chim. Acta 585 (2007) 312–322.
- [29] V. Tanguy, M. Waeles, J. Vandennecke, R. Riso, Talanta 81 (2010) 614–620.
- [30] A. Manova, M. Strelec, F. Cacho, J. Lehotay, E. Beinrohr, Anal. Chim. Acta 588 (2007) 16–19.
- [31] M. Budd, H. Bewick, Anal. Chem. 24 (1952) 1536–1540.
- [32] P.-M. Sarradin, M. Waeles, S. Bernagout, C. Le Gall, J. Sarradin, R. Riso, Sci. Total Environ. 407 (2009) 869–878.
- [33] E. Suess, D. Wallschlager, B. Planer-Friedrich, Chemosphere (2011).
- [34] L.R. Goodwin, D. Francom, A. Urso, F.P. Dieken, Anal. Chem. 60 (1988) 216–219.
- [35] L. Nyholm, G. Wikmark, Anal. Chim. Acta 257 (1992) 7–13.
- [36] K. Gibbon-Walsh, P. Salaün, M.K. Uroic, J. Feldmann, J.M. McArthur, C.M.G. Van den Berg, Talanta (2011).
- [37] P. Salaün, C.M.G. van den Berg, Anal. Chem. 78 (2006) 5052–5060.
- [38] R.M. Town, H.P. van Leeuwen, J. Electroanal. Chem. 523 (2002) 1–15.
- [39] C. Hua, D. Jagner, L. Renman, Anal. Chim. Acta 197 (1987) 257–264.
- [40] D. Jagner, L. Renman, S.H. Stefansdottir, Anal. Chim. Acta 281 (1993) 305–314.
- [41] E. Bura-Nakic, A. Róka, I. Ciglenecki, G. Inzelt, J. Solid State Electrochem. 13 (2009) 1935–1944.
- [42] K.Y. Chen, J.C. Morris, Environ. Sci. Technol. 6 (1972) 529–537.
- [43] F.J. Millero, Deep Sea Res. Part A: Oceanogr. Res. Papers 38 (Suppl. 2) (1991) S1139–S1150.
- [44] F.J. Millero, A. LeFerriere, M. Fernandez, S. Hubinger, J.P. Hershey, Environ. Sci. Technol. 23 (1989) 209–213.
- [45] Z. Jia-Zhong, M. Whitfield, Mar. Chem. 19 (1986) 121–137.
- [46] Y. He, Y. Zheng, D.C. Locke, Anal. Chim. Acta 459 (2002) 209–217.
- [47] F.J. Millero, S. Hubinger, M. Fernandez, S. Garnett, Environ. Sci. Technol. 21 (1987) 439–443.
- [48] E.R. DeLeon, G.F. Stoy, K.R. Olson, Anal. Biochem. 421 (2012) 203–207.
- [49] X. Gao, Y. Zhang, M.J. Weaver, Langmuir 8 (1992) 668–672.
- [50] J. Buffle, G. Horvai, In Situ Monitoring of Aquatic Systems: Chemical Analysis and Speciation, New Ed., John Wiley & Sons Ltd., 2001.
- [51] P. Lustemberg, C. Vericat, G. Benitez, M. Vela, N. Tognalli, A. Fainstein, M. Martiarena, R. Salvarezza, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 11394–11402.
- [52] C. Gru, H. Legoff, S. Narcon, P.M. Sarradin, J.C. Caprais, F.H. Lallier, Analyst 123 (1998) 1289–1293.
- [53] G.W. Luther III, B.T. Glazer, L. Hohmann, J.I. Popp, M. Tallefert, T.F. Rozan, P.J. Brendel, S.M. Theberge, D.B. Nuzzio, J. Environ. Monit. 3 (2001) 61–66.

# Chapitre IV : Caractéristiques physico-chimiques des champs hydrothermaux de Guaymas et Lucky Strike

---



## I. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation de différents paramètres physico-chimiques du milieu hydrothermal. Le suivi de ces différents paramètres est nécessaire pour tenter d'aborder la caractérisation chimique de l'écosystème hydrothermal. Connaître leur distribution est un préalable indispensable à la compréhension des processus susceptibles de gouverner la spéciation physico-chimique des éléments métalliques.

Les fluides des sources hydrothermales se mélangent rapidement avec l'eau de mer environnante. Il en résulte un gradient de dilution réduit dans l'espace. Dans ce système, l'eau de mer apporte du dioxygène dissous et des hydroxydes. Ces composés chimiques entrent en compétition vis-à-vis de la complexation métallique avec les ligands contenus dans le fluide pur, principalement les sulfures. D'autres composés entrent également en compétition, notamment la matière organique provenant des dépôts sédimentaires au voisinage des émanations.

Lors de ce mélange, les différents paramètres physico-chimiques du fluide ne suivent pas la même loi de dilution ; certains ont un comportement conservatif lors du mélange, d'autres subissent d'autres processus à l'origine d'un comportement non conservatif.

Cet environnement est principalement caractérisé par sa température, son pH, la teneur en dioxygène dissous, en sulfures et en certains métaux : le magnésium, le manganèse et le fer.

## II. Choix du traceur de dilution

Le magnésium est un traceur de dilution du fluide hydrothermal par l'eau de mer reconnu par des études antérieures (*Von Damm, 1985 ; Charlou et al., 2002*). La possibilité de l'utiliser comme traceur de dilution lors de ce travail a été testée. Pour cela, les relations température/magnésium et pH/magnésium ont été utilisées (figures IV-1, IV-2 et IV-4), car ce sont des traceurs de dilution couramment utilisés en milieu hydrothermal (*Metz et Trefry, 2000 ; Le Bris et al., 2006 ; Zielinski et al., 2011*). Ces relations tendent respectivement vers une droite et une sigmoïde. Déterminer les coefficients de corrélation des tendances permet d'estimer leur concordance (*Sarradin et al., 2009*). Ainsi, la relation avec la température explique 91% de la variabilité des données dans le bassin de Guaymas, 60% sur Lucky Strike, et la relation avec le pH explique 90 % de la variabilité des données dans le bassin de Guaymas, 70% sur Lucky Strike. Ces résultats confirment qu'à l'échelle et dans la gamme de concentrations étudiées, le pH, la température et le magnésium peuvent être considérés comme ayant un comportement proche d'un comportement conservatif et peuvent être utilisés comme traceurs de la dilution. Dans ce travail, le magnésium et le pH sont utilisés comme traceurs de dilution préférentiellement à la température, car ils ont été mesurés directement dans les échantillons, tandis que la température est dérivée de données de capteurs.

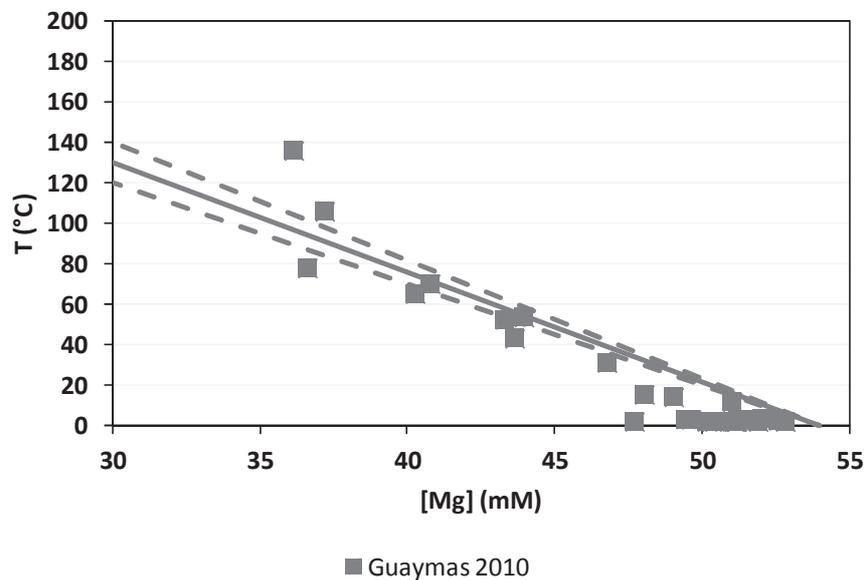
## III. La température

Lors de cette étude, les prélèvements faits sur les sources chaudes du bassin de Guaymas couvrent une gamme de températures allant de 2,2 à 136°C. Sur le site de Lucky Strike, la zone d'étude correspond à des températures allant de 4 à 120°C. Pour ce dernier site, des mesures ont pu être effectuées à une année d'intervalle. En 2010, les températures de la zone étudiée étaient comprises entre 4,4 et 110°C ; en 2011, entre 4 et 120°C.

Pour retracer l'évolution de ces températures lors du mélange des fluides chauds avec l'eau de mer, nous avons recours à l'outil que constitue le diagramme de mélange. La figure IV-1 présente les valeurs mesurées lors de cette étude, en fonction du traceur magnésium. Les valeurs les plus faibles en magnésium correspondent aux mélanges les plus

riches en fluide hydrothermal, tandis que la valeur de 54,8 mM correspond à l'eau de mer. Pour tous les sites étudiés, sur Guaymas (figure IV-1) et Lucky Strike (figure IV-2), les températures sont plus importantes dans les mélanges enrichis en fluide. Elles décroissent ensuite jusqu'à atteindre une valeur proche de 2–4°C, la température de l'eau de mer à ces profondeurs.

Les travaux menés par d'autres auteurs permettent de connaître la température du fluide pur estimée pour ces sites (*Von Damm et al., 1985 ; Charlou et al., 2002*). Les droites (traits pleins et pointillés) représentent les valeurs attendues lors de la dilution théorique du fluide avec l'eau de mer. Les mesures sont cohérentes avec ces droites, mettant en évidence deux points importants. D'une part, les températures mesurées au cours de cette étude sont en adéquation avec les valeurs établies par des études précédentes. D'autre part, sur Lucky Strike, les valeurs et la distribution de la température semblent stables sur les deux années considérées. Cette stabilité pourrait permettre en première approximation de traiter ensemble les données de ces deux années.



**Figure IV-1. Températures relevées lors d'une campagne réalisée dans les sources hydrothermales du bassin de Guaymas. Les lignes pointillées indiquent les droites de dilution théoriques d'après les températures du fluide pur citées par les études précédentes sur le même site en 1982 (270–315 °C, *Von Damm et al., 1985*) ; la ligne pleine représente la moyenne de ces températures.**

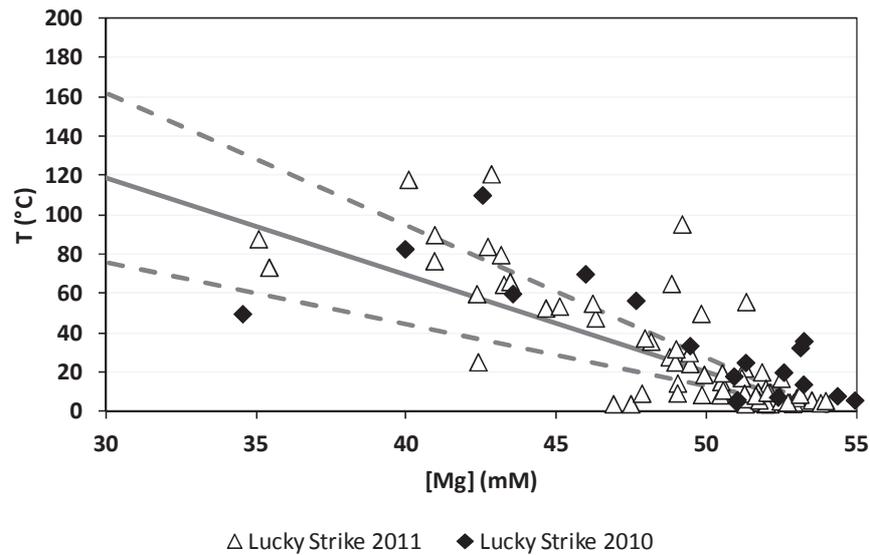


Figure IV-2. Températures relevées lors des prélèvements effectués sur le champ hydrothermal Lucky Strike. Les lignes pointillées indiquent les droites de dilution théoriques d'après les températures du fluide pur citées par des études précédentes sur le même site (Lucky Strike) en 1998 et 2000 (170–364 °C, *Von Damm et al. 1998* et *Charlou et al. 2000* dans *Charlou et al. 2002*) ; la ligne pleine représente la moyenne de ces températures.

La figure IV-3 présente les variations de température en fonction du magnésium dans différents fumeurs étudiés sur le champ hydrothermal Lucky Strike lors de ce travail. La pente des droites de dilution observées pour les fumeurs Aisics, Tour Eiffel, Cypress et Y3 est différente. L'équation des droites de dilution peut être utilisée pour estimer la température du fluide pur de chaque fumeur. Elle indique que les fluides purs auraient des températures différentes :  $232^{\circ}\text{C} \pm 34^{\circ}\text{C}$  sur Aisics,  $282^{\circ}\text{C} \pm 45^{\circ}\text{C}$  sur Tour Eiffel,  $239^{\circ}\text{C} \pm 19^{\circ}\text{C}$  sur Y3 et  $335^{\circ}\text{C} \pm 29^{\circ}\text{C}$  sur Cypress. Lucky Strike et Y3 sont proches de la valeur estimée par *Charlou et al. (2002)*,  $305^{\circ}\text{C}$ . Y3 et Cypress, les fumeurs les plus chauds, sont les fumeurs situés les plus au nord-ouest du site. Aisics et Tour Eiffel, les fumeurs les moins chauds, sont les plus au sud-est de la zone de prélèvement. Les travaux de *Charlou et al. (2000)* effectués entre 1993 et 1997 dans le champ hydrothermal Lucky Strike ont mis en évidence des caractéristiques différentes dans les fluides purs issus de la zone nord (est et ouest) et de la zone sud est. Les données de température, l'étude de la chlorinité et des isotopes du strontium ont associé ces différences à la présence de deux sources distinctes.

Ces différences laissent attendre des caractéristiques physico-chimiques différentes au sein même du champ hydrothermal Lucky Strike, ainsi qu'une spéciation différente des métaux.

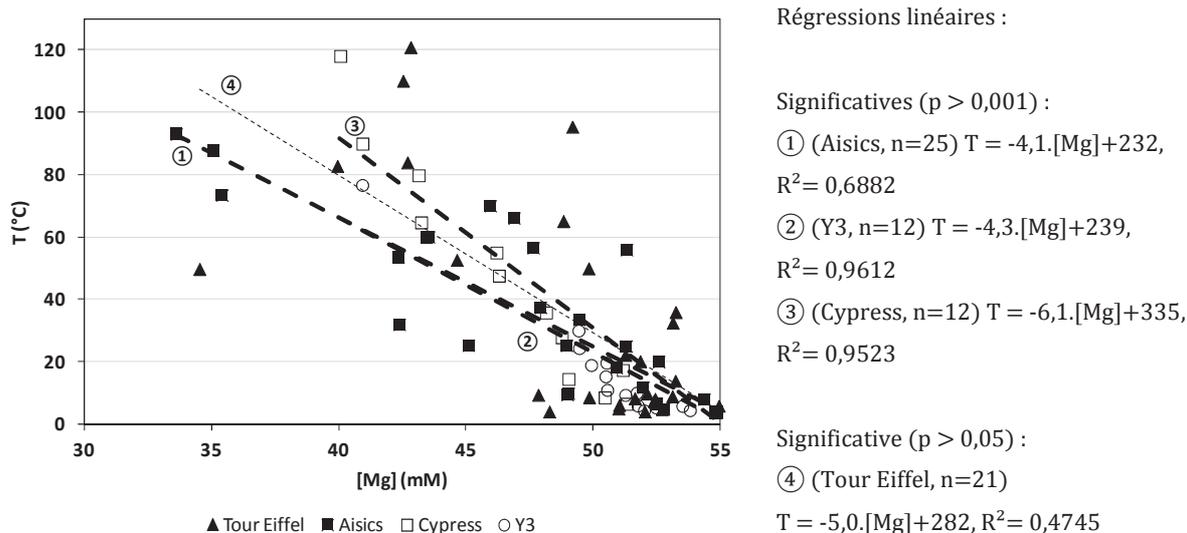


Figure IV-3. Températures mesurées sur les différents fumeurs du champ hydrothermal Lucky Strike. Les droites pointillées indiquent les régressions linéaires correspondant à Aisics et à l'ensemble des autres fumeurs. Les droites plus épaisses représentent les corrélations significatives ( $p = 0,001$ ) ; la droite plus fine est moins significative ( $p = 0,05$ ) et est représentée à titre indicatif.

#### IV. Le pH

Le pH de l'eau de mer est contrôlé par le système carbonate ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Dans les eaux de surface, le pH est affecté par des phénomènes qui déplacent les équilibres du système carbonates précités. Du dioxyde de carbone peut être apporté par des échanges externes avec l'atmosphère, dépendant de la pression et du brassage. Au sein de la colonne d'eau, le pH est affecté par les processus naturels qui déplacent les équilibres du système hydrogène-carbonate, comme le développement phytoplanctonique, consommateur de  $\text{CO}_2$ , ou la reminéralisation de la matière organique, productrice de  $\text{CO}_2$ . Stabilisé par ces équilibres, le pH varie peu ( $8,1 \pm 0,3$ ).

Dans les zones hydrothermales, le pH varie de façon plus importante du fait du mélange entre l'eau de mer à un pH d'environ 8 et le fluide hydrothermal, généralement acide : les valeurs connues à ce jour sont majoritairement comprises entre 2,8 et 7 (*Butterfield, 1997 ; Orcutt et al., 2011*). Deux cas particulier sont à noter : l'hydrothermalisme des bassins arrière-arc, où les pH des fluides purs atteignent des valeurs généralement inférieures à 2, et le site hydrothermal Lost City, situé sur la dorsale mid-Atlantique, où le pH est

remarquablement basique (de l'ordre de 10–11, *Orcutt, 2011*). Cependant ces sites n'entrent pas dans le cadre de cette étude.

Au cours de ce travail, les prélèvements faits sur les sources chaudes du bassin de Guaymas couvrent une gamme de valeurs de pH allant de 5,9 à 7,5. Sur le site de Lucky Strike, la zone d'étude correspond à des pH allant de 4,9 à 7,8. Pour ce dernier site, des mesures ont pu être effectuées à une année d'intervalle. En 2010 comme en 2011, le pH de la zone étudiée était compris entre 4,9 et 7,8.

Le diagramme de mélange (figures IV-4 a et IV-4 b) présente les valeurs de pH et les concentrations en  $\text{H}_3\text{O}^+$  correspondantes le long des gradients de dilution des fluides hydrothermaux avec l'eau de mer dans le bassin de Guaymas et sur Lucky Strike. Les résultats montrent trois courbes logarithmiques (figure IV-4 a). Comme l'illustre la figure IV-4 b, cette distribution correspond, dans le cas de Lucky Strike, à un comportement conservatif des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  lors de la dilution du fluide par l'eau de mer (en 2010,  $R^2 = 0,8031$  ;  $n = 28$  ;  $p = 0,001$  ; en 2011,  $R^2 = 0,8182$  ;  $n = 68$  ;  $p = 0,001$ ). Les valeurs mesurées sur le site Lucky Strike présentent la même distribution en 2010 et en 2011. Elles seront par la suite traitées ensemble. La courbe de pH correspondant au bassin de Guaymas se distingue des résultats sur Lucky Strike. Contrairement à ceux-ci, elle tend vers un palier dans la zone la moins diluée, avec un seuil de pH d'environ 6.

A partir de prélèvements effectués en 1993 et 1996, *Von Damm et al.* ont estimé la valeur du pH des fluides purs de Lucky Strike. Leurs résultats sont compris entre 3,8 et 4,9 (*Von Damm et al., 1998*). Le pH des fluides purs a également été estimé lors de ce travail ; les valeurs sont du même ordre de grandeur, comprises entre 3,1 et 4,0 (*Chavagnac et al., 2013, comm. pers.*).

Les valeurs relevées sur Guaymas ont un comportement différent (figure IV-4b). Elles présentent un palier à un pH de 6 (soit  $1 \mu\text{M H}_3\text{O}^+$ ). Le bassin de Guaymas est caractérisé par une forte sédimentation, qui comprend des quantités importantes de calcium. Ce calcium provient principalement de la dissolution de tests de  $\text{CaCO}_3$  et de la conversion d'anorthite (Ca-plagioclase) en albite (Na-plagioclase) (*Von Damm et al., 1985*). La présence de calcium est retrouvée en quantités importantes dans les fluides qui traversent les sédiments : de 26,6 à 41,5  $\text{mmol.kg}^{-1}$ , contre 10,2  $\text{mmol.kg}^{-1}$  dans l'eau de mer (*Von Damm et al., 1985*). Ce réservoir de calcium a un effet tampon sur le pH en contrôlant la précipitation/dissolution de carbonate de calcium (*Ben-Yaakov, 1973*).

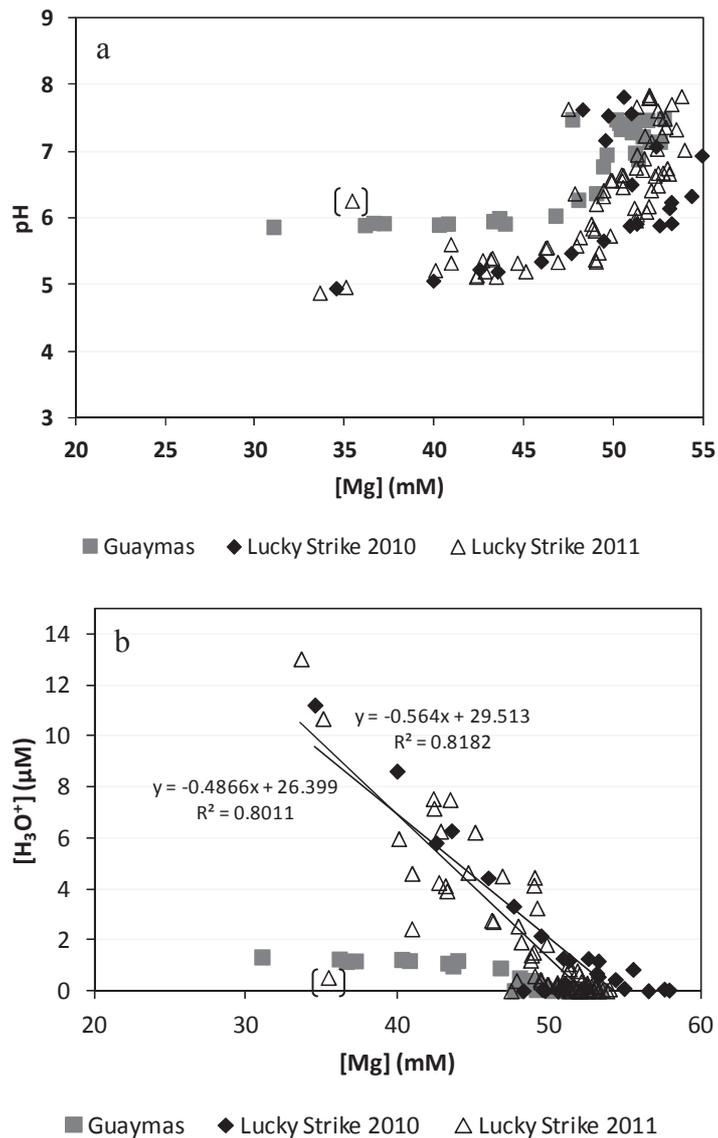


Figure IV-4. Diagramme de mélange du pH (a) et des concentrations en  $[H_3O^+]$  correspondantes (b) lors des campagnes de prélèvement.

## V. Le dioxygène dissous

Le dioxygène dissous dans les eaux de surface est en équilibre avec sa pression partielle atmosphérique. Sa concentration diminue ensuite dans la colonne d'eau jusqu'à la zone du minimum de dioxygène dissous, du fait de la dégradation de la matière organique produite en surface, et augmente de nouveau en profondeur, jusqu'à une concentration

d'environ 50  $\mu\text{M}$  à 2 000 m de profondeur dans le bassin de Guaymas (*Campbell et Gieskes, 1984*), environ 245  $\mu\text{M}$  dans le champ hydrothermal Lucky Strike (*Reverdin, com. pers.*). A l'inverse, les fluides hydrothermaux de l'océan profond sont dépourvus de dioxygène. Un profil vertical effectué au-dessus de la source hydrothermale Ayala, dans le bassin de Guaymas (1 562 m de profondeur), montre une anomalie négative en profondeur. Près du fumeur, la concentration en dioxygène dissous ne s'élève qu'à 25–35  $\mu\text{M}$  et révèle la présence de la source hydrothermale. Lors du mélange du fluide hydrothermal avec l'eau de mer, la transition d'un milieu réducteur à un milieu oxydant pourrait avoir un impact majeur sur la spéciation des métaux.

Le dioxygène dissous a été mesuré *in situ* entre la zone oxique et la zone anoxique des différents sites étudiés. Les teneurs mesurées dans le bassin de Guaymas se situent entre  $< 1 \mu\text{M}$  et 30  $\mu\text{M}$ . Ces teneurs sont plus faibles ou égales à celles de l'eau de mer profonde (environ 30  $\mu\text{M}$ , figure IV-5 a), ce qui est en accord avec le caractère réducteur des fluides hydrothermaux considérés. Les teneurs mesurées sur Lucky Strike varient de 222 à 240  $\mu\text{M}$  (figure IV-5 c). Elles concernent la partie la plus diluée du mélange.

Les résultats obtenus dans le gradient de dilution montrent une augmentation des concentrations en dioxygène lors du mélange du fluide hydrothermal émis avec l'eau de mer (figure IV-5 b et c). Cette croissance était attendue étant donnée la richesse en espèces réduites du fluide hydrothermal. Dans la partie la moins diluée du gradient ( $[\text{Mg}] = [0\text{--}48 \mu\text{M}]$ ), la figure IV-5 (b) montre la présence d'une zone anoxique. Les teneurs en dioxygène augmentent ensuite progressivement jusqu'à atteindre 76  $\mu\text{M}$ . Sur Lucky Strike, les données rassemblées ne concernent que la zone froide ( $T < 15^\circ\text{C}$ ). L'absence de valeurs dans le chaud empêche la mise en évidence d'une éventuelle zone anoxique, mais met en évidence l'anomalie négative en dioxygène près du fumeur.

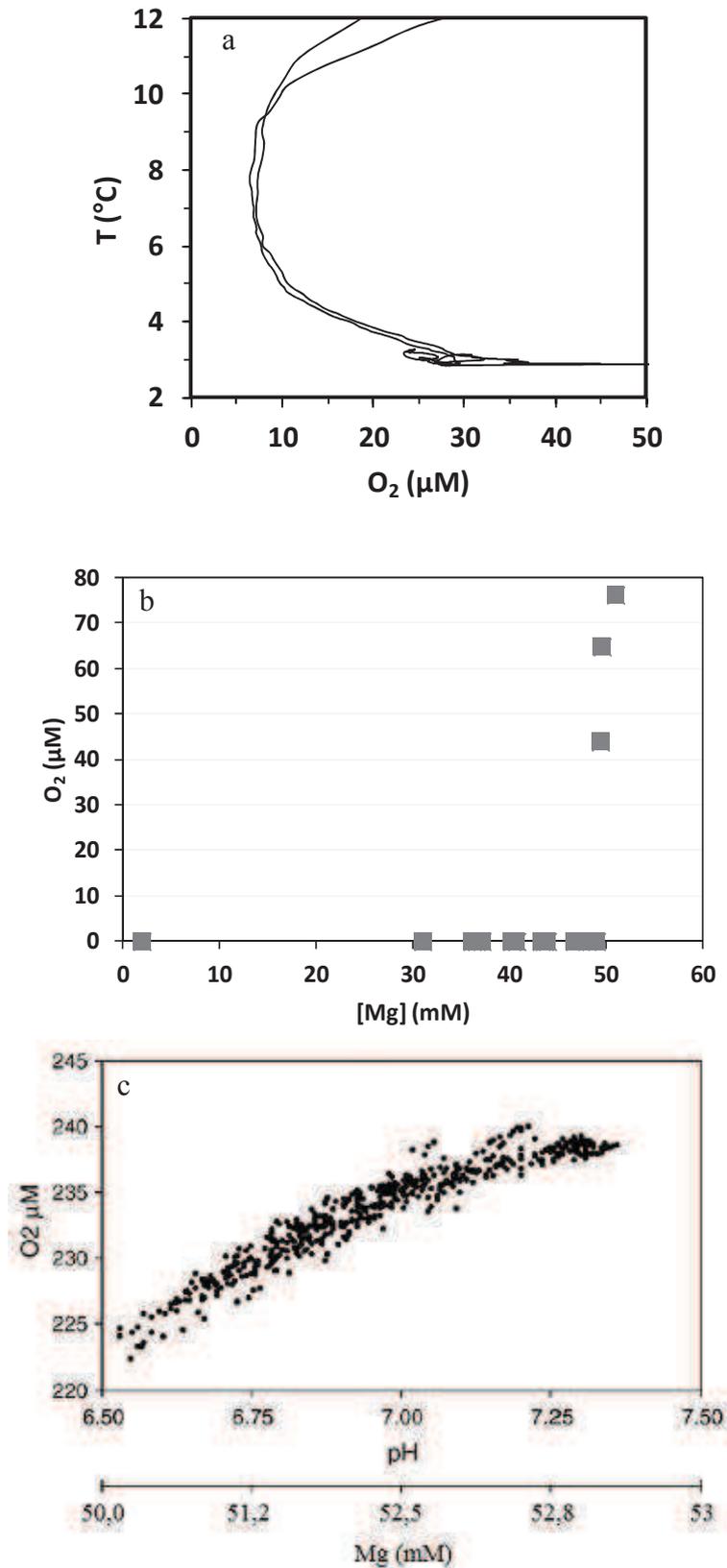


Figure IV-5. Concentrations en dioxygène dissous mesurées *in situ* par optode Aanderaa sur : (a) un profil vertical au-dessus de la source hydrothermale Ayala dans le bassin de Guaymas (la température sert d'indicateur de la profondeur) (b) le fumeur chaud Rebecca's Roost (bassin de Guaymas) lors de la campagne de prélèvements de cette étude ; et (c) au voisinage d'un massif de moules sur un fumeur du champ hydrothermal Lucky Strike pendant 4h (deux mesures par minute,  $n=480$ ,  $T=4,5-6,3^\circ\text{C}$ ) (Sarradin *et al.*, 2009).

## VI. Espèces soufrées

### VI.1 AVS (Acid Volatile Sulfides)

Le cycle biogéochimique du soufre n'est pas connu avec précision, mais une synthèse de sa chimie dans les systèmes aqueux a récemment été publiée par Rickard et Luther (2007). En milieu marin, avant la découverte des sources hydrothermales, il était admis que les sulfures résultaient presque entièrement de la réduction microbienne des sulfates. En effet, à moins de 150°C, la réduction abiotique des sulfates n'est pas favorisée. En revanche, la consommation des sulfates, elle, est abondante lors de la respiration microbienne, car les sulfates sont plus solubles que le dioxygène dans l'eau, ce qui en fait des accepteurs d'électrons plus disponibles pour la respiration microbienne. Malgré cette activité, il persiste des lacunes dans la compréhension du cycle biogéochimique du soufre, qui peuvent être largement expliquées par l'activité hydrothermale.

La présence importante de soufre dans les fluides, les particules et les édifices hydrothermaux constitue potentiellement une source majeure dans le cycle biogéochimique global du soufre. Les atomes de soufre sont naturellement présents sous forme de soufre élémentaire  $S^0$ , de cycles polysulfures  $S_8$ ,  $S_6$ ,  $S_n$  ( $2 < n < 50\ 000$ ) et de thiosulfates. Leur oxydation abiotique a généralement lieu dans la zone de transition oxiq/anoxiq. Elle est fonction de la température, du pH, de la force ionique et de la présence de métaux traces qui augmentent la vitesse d'oxydation (Millero *et al.*, 1987 ; Luther III *et al.*, 2011). Le plus souvent, les produits de l'oxydation des composés soufrés réduits sont le sulfate ou des thiosulfates. Rozan *et al.* (2000) ont mis en évidence les formes  $S^0$ ,  $S_{4,5}^{2-}$  et  $HS^-$  dans les milieux hydrothermaux contenant des traces de dioxygène. Les mesures *in situ* effectuées par Luther III *et al.* (2001) ont confirmé la présence de thiosulfates et ont montré, en plus des formes précédentes, la présence de tétrathionate dans les flux hydrothermaux diffus.

Une partie des formes dissoutes, colloïdales ou particulières du soufre relargue le sulfure d'hydrogène  $H_2S$  lorsque l'échantillon est traité avec de l'acide (Rickard et Morse, 2005). Les espèces qui produisent ces sulfures sont appelées sulfures acides volatiles (ou AVS d'après la terminologie anglaise *acid volatile sulfide*). Les AVS sont métastables et susceptibles de réagir et d'évoluer. La mesure des AVS permet d'appréhender la quantité de soufre réduit disponible pour l'oxydation dans le milieu hydrothermal.

Les AVS ont été mesurés *in situ* sur les différents sites étudiés dans le champ hydrothermal Lucky Strike en 2011 (figure IV-6). Elles n'ont pas été mesurées dans le bassin de Guaymas, le dispositif de mesure n'étant pas embarqué durant cette dernière campagne. Les valeurs mesurées sont comprises entre  $< 0,1 \mu\text{M}$  (limite de détection de la méthode, *Vuillemin et al., 2009*) et  $911 \mu\text{M}$ .

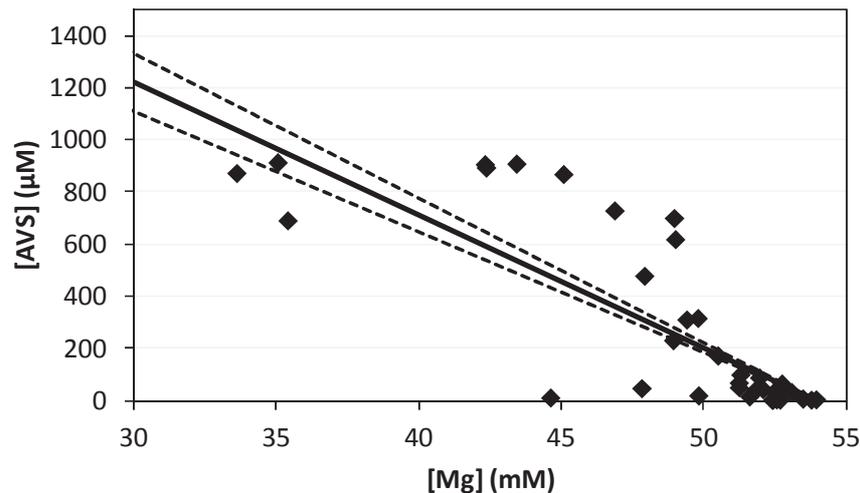


Figure IV-6. Concentrations en AVS mesurées sur le site hydrothermal de Lucky Strike lors de la campagne MoMARSAT 2011 avec un dispositif CHEMINI (*Tanguy et al., in prep.*).

Les résultats obtenus mettent en évidence deux zones distinctes dans le gradient de dilution. Dans la partie la plus diluée ( $[\text{Mg}] > 50 \text{ mM}$ ), les concentrations en AVS sont relativement faibles : elles représentent à peine un dixième des valeurs maximales. Ces concentrations croissent lorsque la part de fluide hydrothermal augmente dans le mélange ( $[\text{Mg}] < 50 \text{ mM}$ ). Cette tendance était attendue étant donné que les fluides purs sont riches en soufre.

La teneur en soufre total du fluide pur du site hydrothermal Lucky Strike a été estimée à  $2\,500\text{--}3\,000 \mu\text{M}$  au cours d'études précédentes (*Charlou et al., 2002*). La droite tracée sur la figure IV-6 représente la droite de dilution théorique attendue si le soufre avait un comportement conservatif lors du mélange. Les résultats montrent que le comportement des AVS n'est pas conservatif le long du gradient de dilution. Ils mettent essentiellement en

évidence une zone d'enrichissement du fluide en AVS pour des concentrations en magnésium comprises entre 42 et 50 mM.

L'enrichissement en AVS pourrait être lié à la redissolution oxydative de particules métalliques soufrées (*Luther III et al., 2001*). D'autres phénomènes ne sont pas à exclure. Dans les sédiments entourant les sites hydrothermaux, l'activité des procaryotes sulfatoréducteurs transforme notamment  $\text{SO}_4^{2-}$  en  $\text{S}^{2-}$  et constitue une source d'AVS (*Rickard et Moore, 2005*).

## VI.2 Sulfures électroactifs

Parmi les AVS, les sulfures ( $\text{HS}^-$ ) sont en équilibre avec les autres formes soufrées. Nos résultats lors du développement de la méthode d'analyse du cuivre (cf. chapitre III p.113) ont montré qu'ils pouvaient constituer des ligands importants du cuivre.

Afin de mieux comprendre les facteurs influençant la spéciation du cuivre, ces composés ont été mesurés en parallèle.

Les teneurs en sulfures mesurées dans les sources chaudes du bassin de Guaymas varient entre  $< 3$  nM et  $30 \mu\text{M}$ . Les teneurs mesurées dans les panaches des fumeurs du site Lucky Strike sont du même ordre de grandeur : elles sont comprises entre  $< 3$  nM et  $62 \mu\text{M}$ . Leur différence ne réside pas dans les quantités de sulfures émises par les sources, mais dans leur distribution autour de ces dernières.

La figure IV-7 a présente la distribution des sulfures dans les sources chaudes du bassin de Guaymas et la figure IV-7 b montre cette distribution sur le site Lucky Strike. Les deux distributions présentent des points communs : au début de la dilution du fluide hydrothermal, les teneurs en sulfures sont inférieures à la limite de détection de la méthode. Cette zone s'étend jusqu'à  $[\text{Mg}] \approx 35$  mM dans le bassin de Guaymas,  $[\text{Mg}] \approx 47$  mM à Lucky Strike. On observe également l'absence de sulfures à l'extrémité marine du gradient de dilution (à partir de  $[\text{Mg}] \approx 52$  mM). Entre ces deux bornes, les sulfures sont présents sur les deux sites.

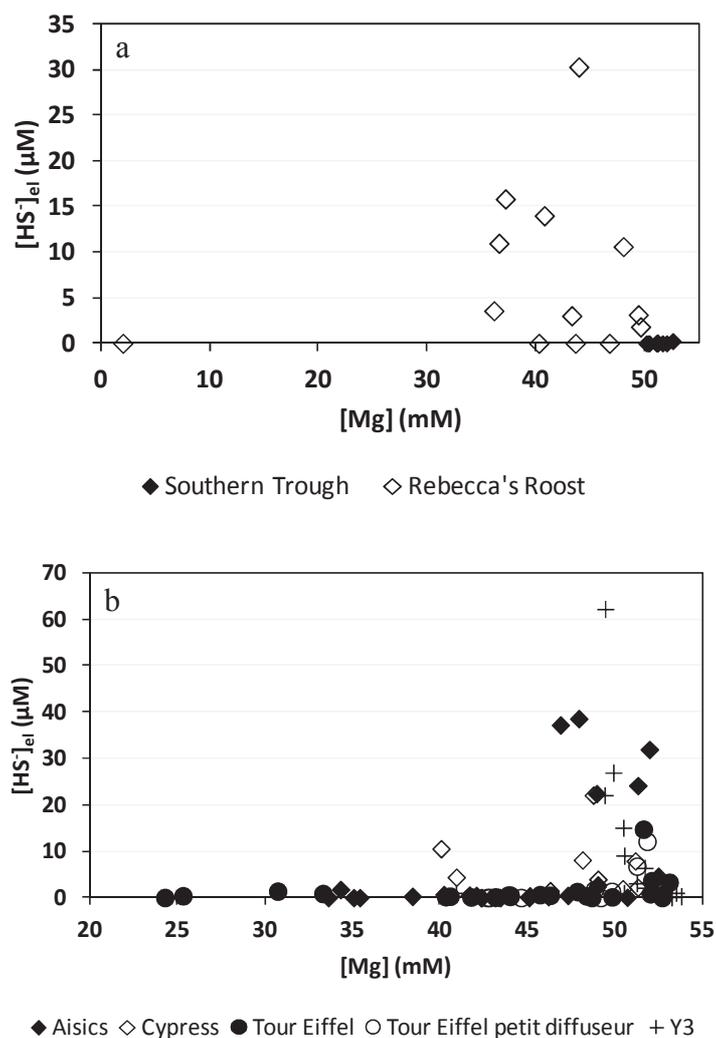


Figure IV-7. Diagramme de mélange des concentrations en sulfures électroactifs sur les différents fumeurs de Lucky Strike.

L'absence de sulfures au début du gradient de dilution pourrait être due au pH acide du fluide émis. En milieu acide, les sulfures sont présents sous leur forme acide H<sub>2</sub>S. L'acidité du milieu ne favorise donc pas la forme électroactive HS<sup>-</sup>. D'autre part, la concentration en éléments métalliques est importante dans cette zone. Les valeurs mesurées indiquent qu'elle est dans certains cas en excès par rapport à celle des ligands soufrés et peut alors les piéger sous forme de complexes. A l'autre extrémité du gradient, la présence de dioxygène provoque l'oxydation des sulfures en sulfates SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Entre ces deux extrémités, la présence de sulfures s'étend sur une zone plus large du gradient de dilution dans le contexte du bassin de Guaymas que sur Lucky Strike. Une différence majeure entre les deux sites peut être à l'origine de ce comportement. A Lucky

Strike, le pH augmente progressivement de  $\sim 4$  à  $\sim 8$  le long du gradient de dilution, tandis qu'au tour des fumeurs du bassin de Guaymas, le pH est tamponné autour de 6 (cf. IV.IV). La présence ou l'absence de sulfures électroactifs dépend directement de la valeur de ce pH. La figure IV-8 présente les concentrations en sulfures en fonction du pH. Elles sont réparties entre  $\text{pH} = 4,8$  et  $\text{pH} = 7,8$ . L'enveloppe du nuage de points est une courbe en cloche ; à ses extrémités, la présence de sulfures est négligeable. La présence de sulfures peut en revanche être importante au centre de la courbe. La valeur maximale est atteinte à  $\text{pH} = 6,42$ , proche du  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$  (6,67).

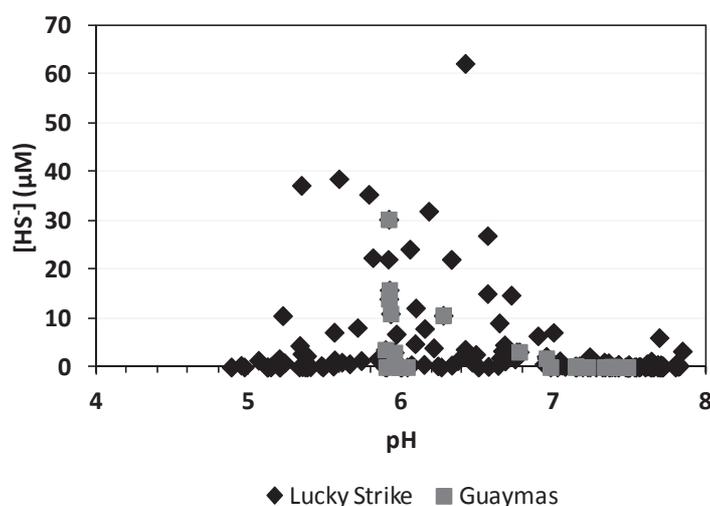


Figure IV-8. Concentrations en sulfures en fonction de la valeur du pH.

Le système tampon du bassin de Guaymas maintient le pH à des valeurs pour lesquelles les sulfures sont stabilisés ; cela pourrait permettre leur présence sur une zone plus étendue du gradient de dilution.

La figure IV-9 présente l'évolution de la part des sulfures parmi le soufre total au cours de la dilution du fluide hydrothermal par l'eau de mer. Ce ratio est relativement faible ; quel que soit le niveau de dilution, les sulfures représentent toujours moins de 0,11% des AVS. Cependant le ratio n'est pas constant. Il est nul jusqu'à  $[\text{Mg}] \approx 47 \text{ mM}$ , ce qui correspond à l'absence de sulfures électroactifs observée précédemment dans cette zone. Le ratio augmente ensuite progressivement lorsque le mélange atteint la zone oxygène. Cette augmentation du ratio indique que l'augmentation des concentrations en sulfures dans la zone

de transition oxiqne-anoxiqne est due à des modifications de la spéciation du soufre dans cette zone. Ces modifications semblent contrôlées principalement par le pH et la dilution.

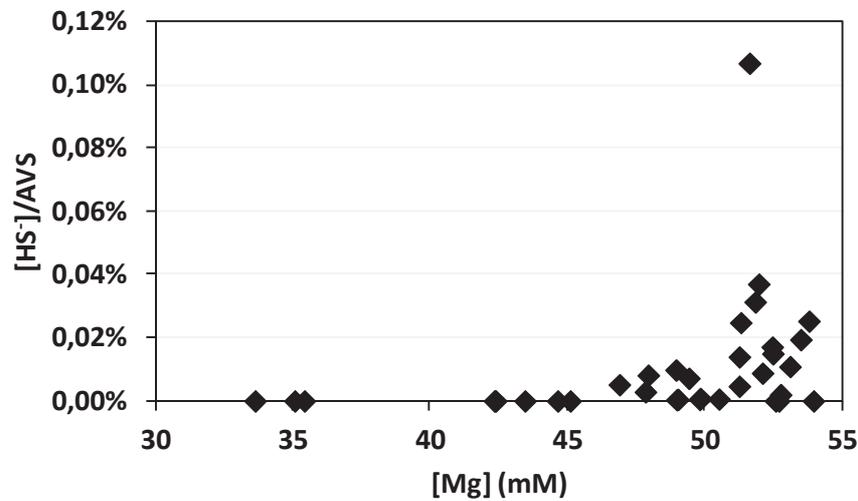


Figure IV-9. Evolution du rapport  $[HS^-]/AVS$  au cours de la dilution du fluide hydrothermal par l'eau de mer (Lucky Strike).

## VII. Eléments métalliques

### VII.1 Introduction

Dans les systèmes hydrothermaux, les métaux sont généralement très abondants. Le manganèse et le fer sont les métaux dont les fluides hydrothermaux sont les plus riches. Le manganèse réside principalement dans la fraction dissoute en milieu anoxique, mais son oxydation dans la zone oxiqne provoque sa précipitation. Le fer joue quant à lui un rôle significatif dans les interactions dissous-particulaire du fluide, entraînant d'autres métaux par copréciqne, notamment le cuivre (*Sands et al., 2012*).

### VII.2 Le manganèse

Les émissions hydrothermales sont des sources importantes de manganèse dissous  $Mn(II)$ , dont les concentrations varient de 5 mM dans les fumeurs à 350°C (*Edmond et al.,*

1982 ; Von Damm et Bischoff, 1987) jusqu'à 5–600 nM dans leurs panaches (Baker et Massoth, 1986 ; Klinkhammer et al., 1985, 1986 ; Klinkhammer et Hudson, 1986 ; Coale et al., 1991), soit un peu au-dessus des concentrations de l'eau de mer (3–70 nM). Le manganèse est connu pour avoir un comportement plus conservatif que d'autres métaux (Von Damm et Lilley, 2004 ; Pester et al., 2008). Il peut cependant se lier à des particules au cours de phénomènes d'oxydation, d'adsorption, de coprécipitation avec d'autres phases minérales (e.g. oxydes et hydroxydes de fer), d'absorption cellulaire et d'agrégation de colloïdes (Dunk et al., 2006). L'adsorption de Mn(II) peut avoir lieu sur une grande variété de surfaces chargées, inorganiques (surfaces minérales) ou organiques (membranes bactériennes et parois des cellules), et contribuer ainsi de façon significative à l'élimination du Mn(II) dans les environnements hydrothermaux. L'absorption dans les cellules entraîne généralement la transformation du Mn(II) en Mn(III) et Mn(IV) (Nyffeler et al., 1984). Les manganates Mn(III) et Mn(IV) peuvent eux-mêmes adsorber Mn(II) en vertu de leurs surfaces chargées et d'une surface de contact importante (Mandernack et Tebo, 1993).

Les teneurs en manganèse total varient entre 0,08 et 105  $\mu\text{M}$  dans le bassin de Guaymas. Elles varient entre < 3,6 nM et 4,8  $\mu\text{M}$  dans la zone échantillonnée sur le site hydrothermal de Lucky Strike. La figure IV-10 présente les diagrammes de Tukey des résultats. Les deux séries de prélèvements menées sur Lucky Strike à une année d'intervalle présentent des teneurs et une distribution similaires entre elles, qui sont sensiblement inférieures à celles relevées dans le bassin de Guaymas.

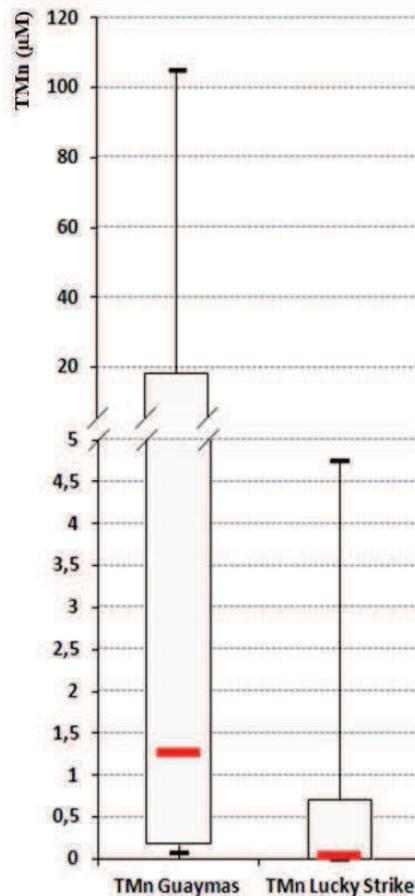


Figure IV-10. Diagramme de Tukey des concentrations en manganèse dans les sources chaudes du bassin de Guaymas et sur le site hydrothermal de Lucky Strike. Barre centrale : médiane ; limites basse et haute du rectangle : respectivement premier et troisième quartile ; extrémités : valeurs minimales et maximales.

La figure IV-11 présente le diagramme de mélange des concentrations en manganèse. Dans le bassin de Guaymas (a) comme sur le site hydrothermal Lucky Strike (b), les concentrations en manganèse sont maximales près de la source. Elles décroissent ensuite lors du mélange avec l'eau de mer. Le comportement du manganèse n'est pas conservatif. Sa décroissance s'effectue en deux étapes : au début de la dilution, jusqu'à environ 50 mM Mg dans le bassin de Guaymas et 48 mM Mg sur le site Lucky Strike, elle est régulière. La décroissance des concentrations est linéaire selon les équations suivantes :  $[Mn (\mu M)] = -2,2.[Mg (mM)] + 111$  dans le bassin de Guaymas ( $R^2 = 0,9937$  ;  $n = 16$  ;  $p = 0,001$ ),  $[Mn (\mu M)] = -0,30.[Mg (mM)] + 15$  à Lucky Strike ( $R^2 = 0,7532$  ;  $n = 19$  ;  $p = 0,001$ ). Une rupture de pente est observée lorsque le mélange se trouve dans la zone oxiqne. Ce point sera approfondi dans la figure IV-12.

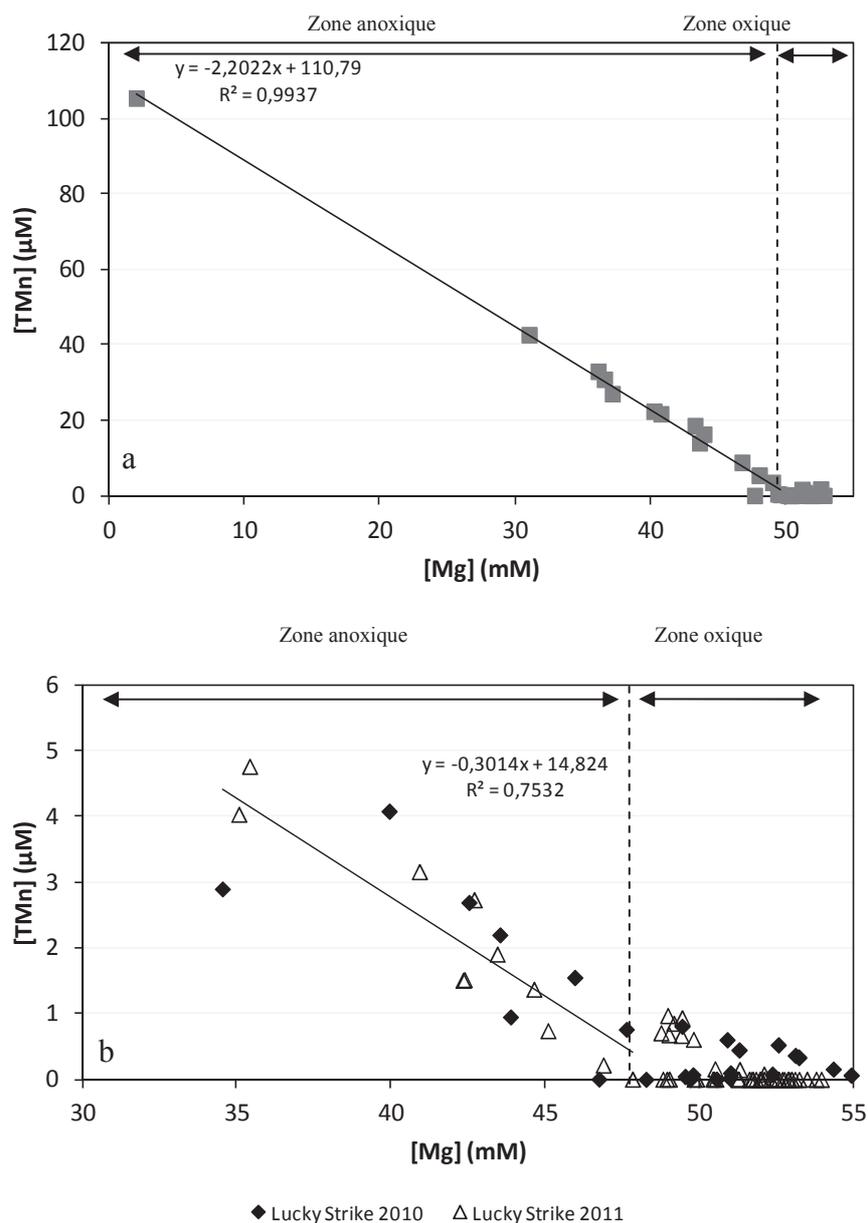


Figure IV-11. Concentrations en manganèse mesurées par ICP-OES sur les échantillons prélevés (a) dans le bassin de Guaymas lors de la campagne BIG ; (b) sur le site hydrothermal Lucky Strike à une année d'intervalle.

Sur le site hydrothermal de Lucky Strike, les concentrations en manganèse total sont faibles par rapport aux teneurs calculées précédemment pour les fluides purs du même système : 290 µM (Radford-Knoery et al., 1998), 257–267 µM (Von Damm et al., 1998), 84–446 µM (Charlou et al., 2002). Baker et German (2004) expliquent que sur les dorsales lentes, comme l'est la ride médio-Atlantique sur laquelle se situe le site Lucky Strike, la plus grande partie du manganèse et du fer va précipiter près de la source sous forme d'oxyhydroxides de Fe-Mn. Cette précipitation entraîne une partie du métal hors du flux. L'activité microbienne serait peu impliquée dans les fluides chauds. Leurs températures

élevées ainsi que la présence de sulfures et d'autres composés réduits en quantités importantes peuvent créer des conditions dans lesquelles l'élimination microbienne du manganèse est limitée (Mandernack et Tebo, 1993). Cowen *et al.* (1990) ont montré que l'élimination biologique du Mn(II) était mineure ou absente dans les cheminées. En revanche, dans le panache émis, elle constitue 50% du processus, voire le processus majeur, d'élimination du manganèse. L'oxydation abiotique à la sortie du fumeur sur le site de Lucky Strike, catalysée par les organismes microbiens dans la zone plus diluée des deux sites, pourrait expliquer le comportement non conservatif observé sur les diagrammes de mélange.

La droite de dilution obtenue dans le bassin de Guaymas est plus faible que les valeurs estimées par Von Damm *et al.* (1985) (128–236  $\mu\text{M}$ ). Le comportement non conservatif du manganèse est en accord avec les résultats de Mandernack et Tebo (1993). Ils sont cependant en contradiction avec les résultats de Johnson *et al.* (1988), qui ont prédit un comportement conservatif du manganèse, suite à l'observation des relations linéaires entre les concentrations en manganèse et en silice dans les Galapagos. Mandernack et Tebo (1993) soulignent que les raisons de cette divergence ne sont pas claires. Ces auteurs suggèrent qu'elle pourrait être liée à une différence dans la justesse et la sensibilité des méthodes analytiques employées, à la variabilité environnementale, ou à la présence de composés chimiques réduits, par exemple le sulfure de dihydrogène ou Fe(II), qui peuvent rapidement réduire le manganèse oxydé au cours du mélange, rendant son comportement conservatif en apparence. Les travaux de Martin (2010) montrent qu'à un pH proche de la neutralité, l'oxydation du manganèse est extrêmement lente ( $10^6$  fois plus lente que l'oxydation du Fe(II)). La réaction ne devient appréciable que pour des pH supérieurs à 8. L'oxydation abiotique du Mn(II) n'est donc pas favorisée en milieu hydrothermal, dont les pH sont généralement inférieurs à ceux de l'eau de mer. Les travaux réalisés *in situ* par Mandernack et Tebo (1993) montrent que dans le bassin de Guaymas, l'oxydation et l'élimination dans les sédiments du manganèse se fait essentiellement par l'intermédiaire d'organismes microbiens, avec des temps de résidence courts (Campbell *et al.*, 1988 ; Mandernack et Tebo, 1993).

En dépit du comportement non conservatif observé, le manganèse est parfois utilisé comme traceur de dilution du fluide (Bolger *et al.*, 1978 ; Klinkhammer *et al.*, 1980 ; Baker *et al.*, 1985). Son comportement semble en effet conservatif dans une partie du mélange. La figure IV-12 présente le diagramme de mélange du manganèse dissous, du dioxygène dissous et du pH sur le site Rebecca's Roost du bassin de Guaymas, dans lequel ces trois paramètres ont été mesurés. Dans la zone la moins diluée, le dioxygène est absent, le pH acide, et le

manganèse présente un comportement proche d'un comportement conservatif. Autour de 50 mM de magnésium, du dioxygène dissous apparaît, accompagné d'une augmentation du pH. Ces modifications chimiques constituent la zone de transition oxiqne-anoxiqne. L'apparition de dioxygène dissous provoque la précipitation du manganèse, et de fait son élimination de la fraction dissoute. Le manganèse ne peut donc constituer un traceur de la dilution. En revanche, le suivi du manganèse dissous peut être un bon indicateur de la zone de transition oxiqne-anoxiqne.

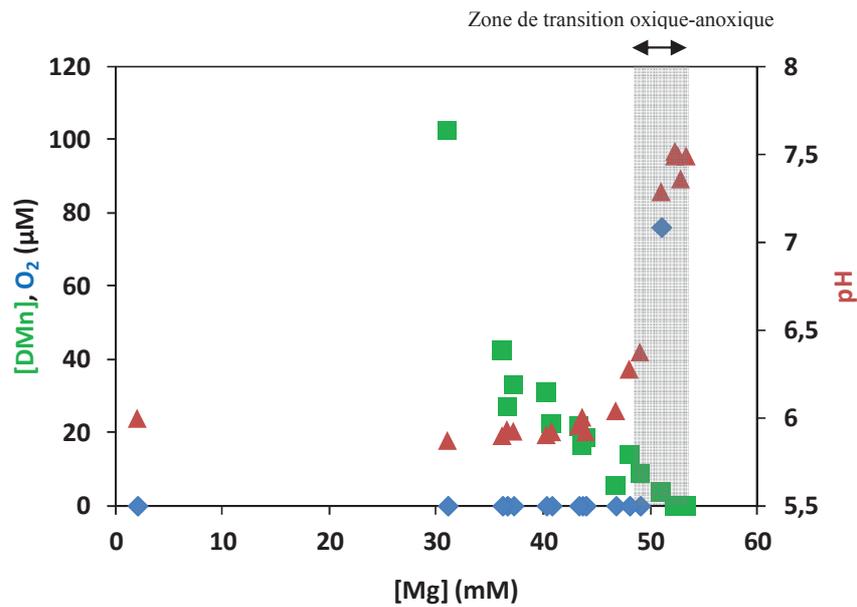


Figure IV-12. Diagramme de mélange du manganèse total dissous (□), du dioxygène dissous (◇) et du pH (Δ) dans des sources hydrothermales du bassin de Guaymas.

Les pentes des droites des diagrammes de mélange  $[TMn] = f([Mg])$  diffèrent d'un ordre de grandeur. L'élimination du manganèse est plus rapide dans le cas de Guaymas, mais la teneur initiale est suffisamment élevée pour que les concentrations demeurent plus importantes dans le bassin de Guaymas que sur le site hydrothermal Lucky Strike quel que soit le degré de dilution considéré. De ce fait, un ratio Mn/Fe inhabituellement élevé a été observé dans les fluides du bassin de Guaymas par rapport à ceux rencontrés sur d'autres sites (Edmond et al., 1979 ; Von Damm et al., 1985).

### VII.3 Le fer

En milieu hydrothermal, le fer ferrique est présent sous forme minérale dans les cheminées : oxyhydroxyde de fer, ferrihydrite, goethite, hématite (*Rickard, 1995 ; Baker et al., 2004 ; Breier et al., 2012*). Une partie du fer ferreux est présent dans les minéraux constitutifs des édifices hydrothermaux (pyrite, chalcopyrite, marcasite ou pyrrhotite) ou précipite en présence d'H<sub>2</sub>S pour former le précipité quasiment insoluble FeS, mais il est principalement présent sous forme dissoute dans les fluides hydrothermaux, pouvant constituer une source de fer pour l'océan (*Klünder et al., 2011*).

La contribution totale (dissoute et particulaire) du fer dans l'océan profond par les sources hydrothermales est estimée varier entre 7,2 et 450 Gmol Fe.an<sup>-1</sup> (*Baker et al., 1993 ; Elderfield et Schultz, 1996 ; Tagliabue et al., 2010*). L'apport en fer dissous constituerait de 12 à 22% de l'apport en fer dissous de l'océan global (*Bennett et al., 2008*).

Les concentrations en fer total mesurées lors de cette étude sont présentées dans le diagramme de Tukey suivant (figure IV-13). Elles varient de 37 nM à 14 µM dans le bassin de Guaymas. Les concentrations mesurées sur Lucky Strike en 2010 sont très variables et couvrent quatre à cinq ordres de grandeur : de 5 nM à 170 µM. Les prélèvements de l'année suivante ont une variabilité sensiblement moindre. Les résultats montrent des concentrations en fer beaucoup plus importantes sur le site de Lucky Strike que dans le bassin de Guaymas. La même différence a été observée dans les fluides purs des deux champs hydrothermaux : les fluides purs du champ Lucky Strike contiennent 30 à 863 µM de fer (*Charlou et al., 2002*) tandis que cette concentration est 17-180 µM dans les fluides purs du champ Guaymas (*von Damm et al., 1985*). Seyfried et Janecky (1985) ont montré que sur les substrats basaltiques, la température est la variable principale qui contrôle la libération de divers métaux, dont le fer. Les températures des fluides purs de Guaymas et de Lucky Strike sont similaires (cf IV.3) et leur écart ne permet pas d'expliquer cette différence. Seyfried et Ding (1995) ont également évalué l'influence du pH dans la solubilité du fer en milieu hydrothermal. Leurs travaux ont montré que pour une même température, une variation de pH de 5,0 à 5,4 dans des conditions proches de celles des sites étudiés ([Cl] ≈ 400–600 mM) entraînait une diminution de fer dissous de 82 à 84%. La différence de pH entre les deux sites d'études est plus marquée que celle étudiée par ces auteurs : le pH de sortie des fluides est d'environ 4 à Lucky Strike, tandis qu'il est tamponné autour de 6 à Guaymas (cf. IV.4). Le pH plus acide des fluides du champ

hydrothermal Lucky Strike est associé à des concentrations plus importantes en fer. L'observation faite étant similaire à celle décrite par Seyfried et Ding (1995), le pH pourrait contrôler la concentration en fer dissous présente dans le panache.

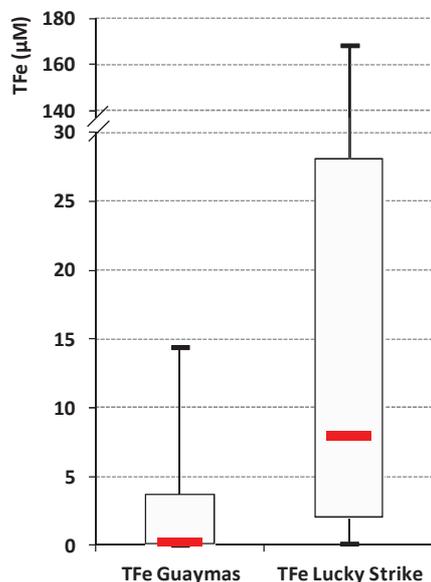


Figure IV-13. Diagramme de Tukey des concentrations en fer total dans les sources chaudes du bassin de Guaymas et sur le site hydrothermal de Lucky Strike.

Des études précédentes ont estimé la concentration en fer contenues dans les fluides purs des sites étudiés. Dans le bassin de Guaymas, elles sont comprises entre 17 et 180  $\mu\text{M}$  (Von Damm *et al.*, 1985). Sur le site hydrothermal de Lucky Strike, elles sont estimées à 30–860  $\mu\text{M}$  (Charlou *et al.*, 2002), et 595–623  $\mu\text{M}$  sur le fumeur Tour Eiffel en particulier (Von Damm, 1998). Ces valeurs sont plus faibles que la plupart des valeurs habituellement relevées sur la ride médio-Atlantique, comprises entre 803 et 2410  $\mu\text{M}$  (Klevenz *et al.*, 2011).

La figure IV-14 présente le diagramme de mélange des concentrations en fer total. Dans le bassin de Guaymas (a) comme sur le site hydrothermal Lucky Strike (b), les concentrations en fer sont maximales près de la source. Elles décroissent ensuite lors du mélange avec l'eau de mer. Les valeurs de fer total dans le fluide pur estimées par Von Damm *et al.* (1985) et Charlou *et al.* (2002) permettent de comparer nos résultats avec les droites de dilution théorique. Elles mettent en évidence un comportement non conservatif du fer lors du mélange des fluides hydrothermaux avec l'eau de mer. Nos résultats montrent une élimination du fer au cours de la dilution. Cette élimination est plus marquée sur Guaymas que sur Lucky Strike.

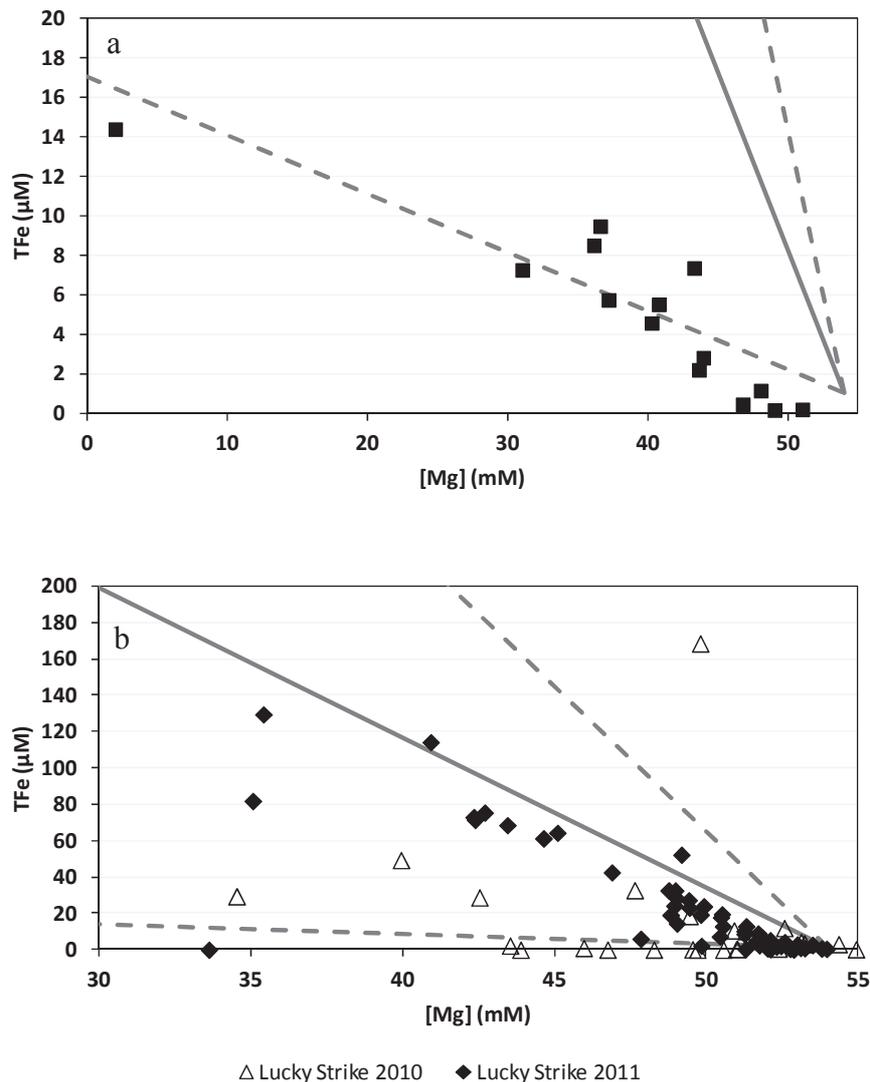


Figure IV-14. Concentrations totales en fer dans le bassin de Guaymas (a) et sur le site hydrothermal de Lucky Strike (b). Les droites représentent les droites de dilution théorique d'après les valeurs de Von Damm *et al.* (1985) et Charlou *et al.* (2002), et les lignes pointillées représentent leur gamme d'erreur.

Le maximum d'élimination a lieu dans la partie oxygène du gradient de dilution. Ce comportement du fer est en accord avec les travaux de Klevenz *et al.* (2011) sur la ride médio-Atlantique, qui observent que la précipitation du fer (sulfures ou oxydes) augmente lors de la dilution du fluide hydrothermal par l'eau de mer. Il pourrait être lié à l'oxydation du fer(II) dissous. Cette oxydation est rapide et forme des particules d'oxyhydroxydes, *e.g.* la ferrihydrite  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  (Feely *et al.*, 1987 ; German *et al.*, 1990 ; Field et Sherrel, 2000).

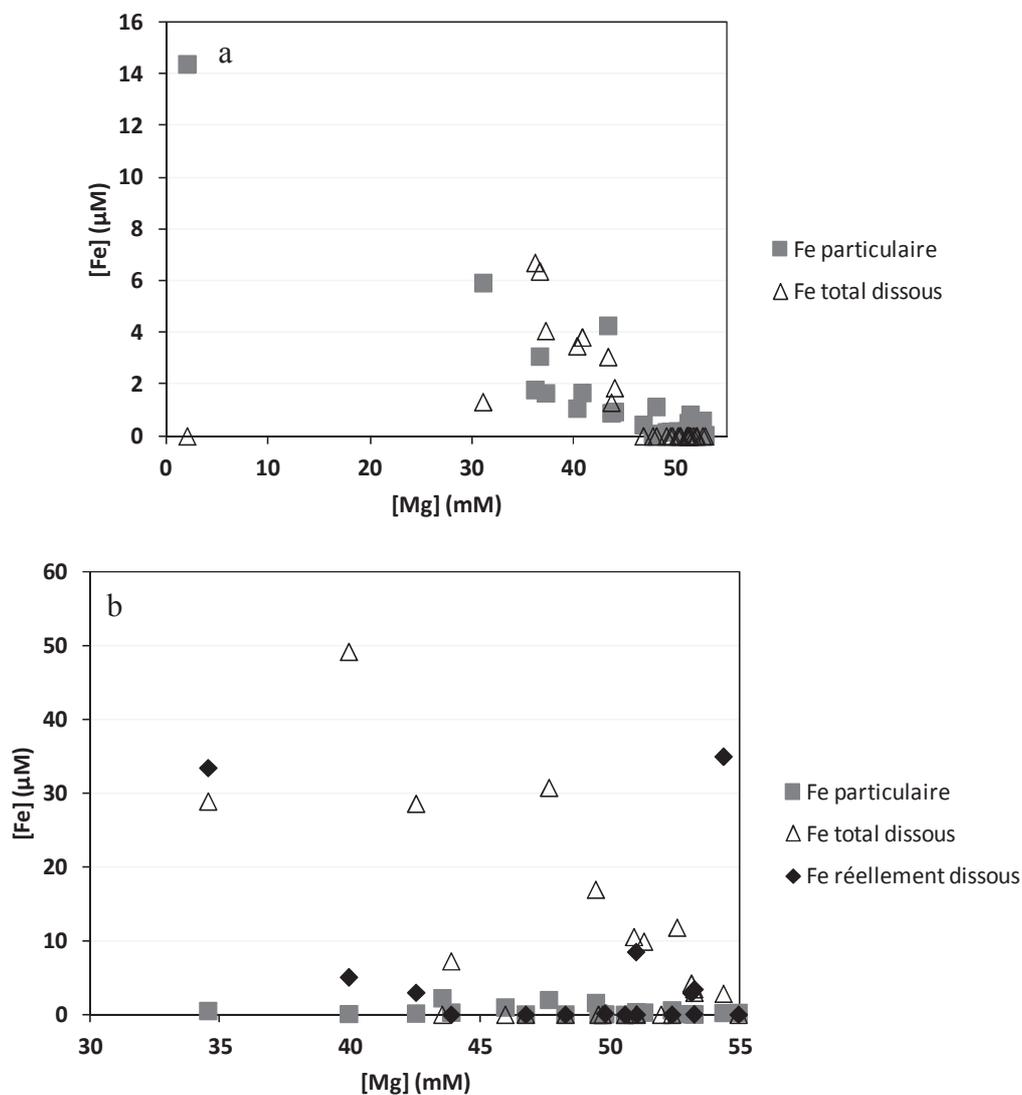
Malgré la formation de ces particules, nos résultats indiquent que, dans la zone oxygène, 0,1–1,0 μM de fer total sont stabilisés, soit 0,1–1,0% du fer total initialement présent dans le

fluide pur du bassin de Guaymas ; 0,02–0,2% dans le cas de Lucky Strike. D'autres auteurs ont observé des comportements similaires : Hawkes *et al.* (2013) estiment que  $30 \pm 21\%$  du fer dissous dans les panaches hydrothermaux est stabilisé sous forme dissoute, soit 7,5% du fer total. Bennet *et al.* (2008) évaluent la part de fer dissous stabilisé à environ 4% du fer total émis dans l'océan Atlantique sud ; Schmidt *et al.* (2011) à  $< 10\%$ , sur la ride médio-Atlantique également. Massoth *et al.* (1998) estiment même ce pourcentage à 50% sur la dorsale de Gorda, dans le Nord-Est Pacifique.

La part de fer stabilisée en phase dissoute peut être liée aux interactions du Fe(II) avec la matière organique et les ligands soufrés (Statham *et al.*, 2005 ; Toner *et al.*, 2009 ; Wang *et al.*, 2012), ainsi qu'à la stabilisation du Fe(III) en phase dissoute par complexation avec des ligands organiques (Bennet *et al.*, 2008). En effet, autour des fumeurs principaux se trouvent des émanations diffuses. Ces émanations sont chargées de matière organique plus labile (plus réactive et contenant une plus grande variété de groupes fonctionnels) que le carbone organique dissous généralement récalcitrant de l'océan profond (Karl, 1995 ; Lang *et al.*, 2006). Une partie du fer(II) et (III) complexé par de la matière organique dissoute pourrait, sous cette forme, être stabilisée (avec un temps de résidence d'environ 70–140 ans) et transporté à plusieurs centaines de kilomètres. Récemment, le rôle des nanoparticules de sulfures de fer dans la stabilisation du fer a également été avancé pour expliquer le transport du fer (Yücel *et al.*, 2011). Ces deux phénomènes pourraient être à l'origine de la stabilisation des concentrations observée sur tous les sites de cette étude à l'extrémité du gradient de dilution.

En décrivant le comportement du fer dans différentes fractions au cours de la dilution du fluide hydrothermal, nos résultats confirment cette hypothèse. La spéciation du fer est présentée dans la figure IV-15 (a, b, c). Elle montre l'évolution des concentrations en fer dans les fractions particulaire, total dissous et réellement dissous. Elle met en évidence la prédilection du fer pour les phases dissoutes, qui concentrent la moitié du fer total sur Guaymas et la majorité du fer total sur Lucky Strike. Ces phases sont constituées d'une fraction réellement dissoute et d'une fraction colloïdale, qui ont été séparées sur Lucky Strike. La fraction colloïdale correspond à la différence entre le fer total dissous et le fer réellement dissous. Les résultats montrent que cette différence est marquée sur Lucky Strike en 2010 ; la présence de fer colloïdal y est importante. Sur Guaymas et sur Lucky Strike en 2011 cette différence est généralement très faible à l'échelle des concentrations en fer présentes ; une grande partie du fer se trouve dans la fraction réellement dissoute et non dans les colloïdes.

Cette répartition a également été relevée par Nishioka *et al.* (2013) sur la dorsale centrale indienne. Elle peut s'expliquer par le fait que les oxyhydroxydes de fer colloïdaux pouvant être formés coagulent et par conséquent sont séparés dans la fraction particulaire (Statham *et al.*, 2005 ; Bennett *et al.*, 2008).



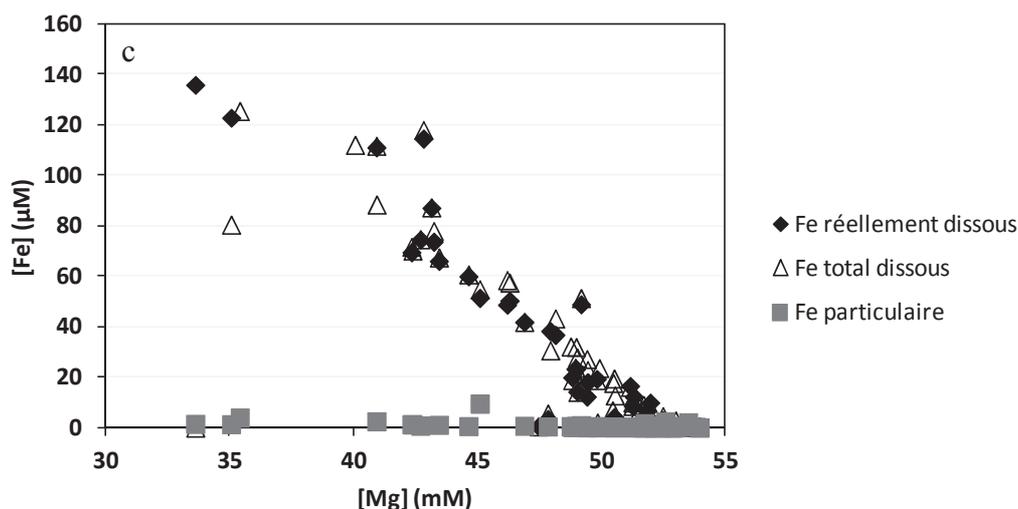


Figure IV-15. Spéciation du fer dans le bassin de Guaymas (a), sur le site de Lucky Strike 2010 (b) et 2011 (c).

Sur Lucky Strike, la fraction particulaire est minoritaire. Klevenz *et al.* (2011) évoquent deux phénomènes pouvant être à l'origine de cette faible représentativité de la fraction particulaire du fer : i) la chute des particules formées pourrait l'extraire du panache, ii) contrairement à d'autres métaux comme le cuivre et le zinc, le fer précipiterait peu. Les résultats de Schmidt *et al.* (2011) sur la ride médio-Atlantique ont montré que moins de 10% du fer total précipitait ; d'après Seyfried *et al.* (2011), ce pourcentage est encore plus faible et seul 1% du fer est entraîné par précipitation. Dans nos résultats, le ratio pFe/TFe est de 0,03% dans la partie la plus proche du fumeur du site Lucky Strike. Ce faible pourcentage confirme l'hypothèse ii) selon laquelle le fer précipite globalement peu. Nos résultats permettent d'approfondir l'évolution de ce comportement le long du gradient de dilution.

Dans le panache dilué des fumeurs du champ hydrothermal Lucky Strike, les concentrations en fer particulaire atteignent 0,9 (2011) à 2,0 µM (2010). Edmonds et German (2004) ont observé des concentrations similaires dans cette fraction (6–614 nM) sur des prélèvements effectués dans le panache d'un autre fumeur de la dorsale médio-Atlantique. Le site de Guaymas a quant à lui été échantillonné plus en amont dans la source hydrothermale. Le prélèvement le plus proche de la source contient une concentration particulièrement élevée de fer particulaire : 14 µM, soit proche de la valeur estimée dans le fluide pur. Il fait également apparaître une évolution du comportement du fer dans la zone de transition oxiq-anoxique (figure IV-15 a). Dans la zone anoxique, deux points indiquent que le fer particulaire semble dominer la spéciation du fer. Dans la zone oxiq, cette tendance s'inverse et le fer est réparti de façon homogène entre les fractions particulaires et dissoutes. Ce

phénomène pourrait correspondre à l'oxydation du fer et à la formation d'oxyhydroxydes. Ces résultats sont en accord avec ceux de Klevenz *et al.* (2011), selon lesquels la pyrite contribue à 20–50% des particules lorsque le fluide hydrothermal est dilué à plus de 10% par l'eau de mer, tandis que les oxydes de fer deviennent abondants dans les échantillons contenant plus de 50% d'eau de mer.

En accord avec les auteurs cités précédemment, ces résultats montrent que, immédiatement après l'émission du fluide hydrothermal, le fer peut être présent sous forme particulaire. Il pourrait s'agir de sulfures de fer. Au fur et à mesure que le mélange s'enrichit en dioxygène dissous, des oxyhydroxydes de fer se forment. Une partie est éliminée du panache par précipitation, mais une part du fer reste dissoute dans le fluide, stabilisée sous forme de complexes, et peut alors être transportée sur plusieurs kilomètres.

## VIII. Conclusion

Nos résultats ont montré que le pH, la température et le magnésium peuvent être considérés comme ayant un comportement proche de la conservativité dans la zone du gradient considérée et peuvent y être utilisés comme traceurs de la dilution.

Les températures mesurées au cours de cette étude permettent d'établir des régressions en adéquation avec les valeurs établies par des études précédentes. Les fluides purs de Lucky Strike sont plus chauds que ceux de Guaymas. Dans le champ hydrothermal Lucky Strike, les fumeurs les plus au nord-ouest du site étudié sont les plus chauds, avec des températures de sortie estimées de l'ordre de 400°C à l'émission du fluide, tandis que ceux les plus au sud-est sont moins chauds, leurs températures ne semblant pas dépasser 260°C à leur émission.

La gamme de pH dans le bassin de Guaymas est moins variable (5,9–7,5) que celle du champ hydrothermal Lucky Strike (4,9–7,8), grâce au pouvoir tampon des carbonates, lié à l'abondance des sédiments dans le bassin. Le pH contrôle la présence des ligands du cuivre  $\text{HS}^-$ , surtout présents à l'extrémité marine du gradient de dilution. La stabilité du pH dans le bassin de Guaymas favorise la présence du soufre sous sa forme  $\text{HS}^-$ .

Dans la partie la moins diluée du gradient de mélange, l'absence de dioxygène, la présence importante d'AVS (Acid Volatile Sulfide) et de manganèse montrent la présence d'une zone anoxique, jusqu'à un degré de dilution équivalent à environ 50 mM Mg dans le bassin de Guaymas, 48 mM Mg sur Lucky Strike. Lorsque les fluides hydrothermaux sont plus dilués ( $[\text{Mg}] > 48\text{--}50\text{ mM}$ ), le milieu devient progressivement oxique : du dioxygène apparaît, tandis que les AVS et le manganèse sont oxydés. L'oxydation du manganèse fait de cet élément un indicateur pratique de la zone de transition oxique-anoxique.

Nos travaux révèlent que dans la zone du gradient étudiée ( $\approx 30\text{--}55\text{ mM Mg}$ ), le fer est réparti de façon égale entre la fraction particulaire et la fraction dissoute sur Guaymas. Il est principalement présent sous forme dissoute sur Lucky Strike. Les mesures effectuées en 2011 sur ce site ont montré une prédilection du fer pour la fraction réellement dissoute.

# Chapitre V : Spéciation du cuivre en milieu hydrothermal

---



## I. Introduction

Les teneurs et le comportement des métaux en milieu hydrothermal sont principalement contrôlés par les flux des sources et l'évolution des conditions physico-chimiques du milieu lors de la dilution du fluide, qui induisent des réactions secondaires : i) la formation de particules ; ii) la solubilité partielle des particules formées et iii) la stabilité des complexes métalliques aqueux susceptibles d'être formés.

En milieu hydrothermal, le cuivre est connu pour être précipité dans des formes soufrées insolubles (*Cosson et Vivier, 1997 ; Edmonds et German, 2004*), ou complexé par la matière organique (*Bourcier and Barnes, 1987; Edgcomb et al., 2004*) et inorganique (*German et al., 1991*). Les caractéristiques physico-chimiques respectives de ces formes sont susceptibles d'avoir un impact différent sur la biodisponibilité et de la toxicité du cuivre envers les organismes.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier de façon plus approfondie la spéciation du cuivre dans le gradient de mélange entre le fluide hydrothermal et l'eau de mer. Pour cela, nous allons traiter tout d'abord du cuivre total, puis de sa spéciation physique et chimique. Trois fractions seront prises en compte pour la spéciation physique : le cuivre particulaire (retenu par une filtration à 0,45  $\mu\text{m}$ ), le cuivre réellement dissous (filtrat d'une filtration à 0,02  $\mu\text{m}$ ) et le cuivre colloïdal (différence entre le cuivre particulaire et le cuivre réellement dissous). Afin de mieux comprendre la spéciation chimique, les interactions du cuivre seront étudiées avec des ligands inorganiques soufrés et organiques.

## II. Cuivre total

Les teneurs en cuivre total varient entre 6 et 660 nM dans le fluide des sources hydrothermales du bassin de Guaymas. Elles varient entre 1 nM et 2,8  $\mu\text{M}$  dans la zone échantillonnée sur le site hydrothermal de Lucky Strike. Les distributions sont proches (figure V-1) et, malgré ces larges gammes, cinquante pour cent des données sont comprises entre 20 et  $\sim$ 250 nM. Les deux séries de prélèvements menées sur Lucky Strike à une année

d'intervalle présentent des teneurs et une distribution similaires entre elles (figure V-2 b), ce pourquoi elles seront traitées comme un même ensemble de données.

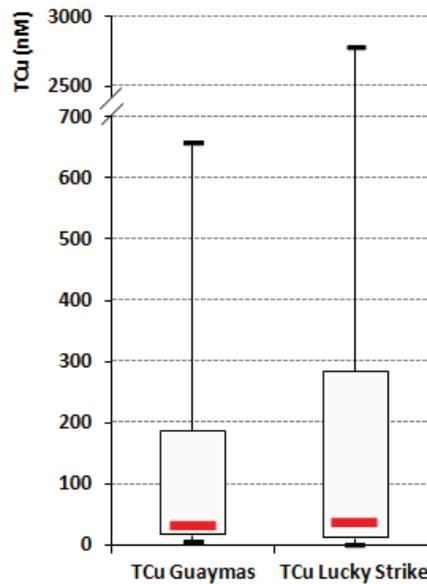


Figure V-1. Diagramme de Tukey du cuivre total dans les sources chaudes du bassin de Guaymas et sur le site hydrothermal de Lucky Strike.

Ces valeurs appartiennent à la gamme de concentrations rapportée en 2006 sur le site de Lucky Strike (Sarradin *et al.*, 2009), *i.e.* 30–5 150 nM, et en 1994 dans les communautés de moules avoisinantes, *i.e.* 20–2 050 nM (Geret *et al.*, 1998). Elles sont supérieures d'un à deux ordres de grandeur aux teneurs des eaux profondes dans l'Océan Atlantique Nord, qui varient de 1,0 à 3,2 nM (Bruland *et Franks*, 1983 ; Donat *et Bruland*, 1995 ; Saager *et al.*, 1997 ; Le Gall *et al.*, 1999), ce qui indique que ces émanations hydrothermales sont des sources de cuivre.

La figure V-2 présente le diagramme de mélange des concentrations en cuivre total sur les champs hydrothermaux du le bassin de Guaymas (a) et de Lucky Strike (b). Le comportement du cuivre n'est conservatif dans aucun des deux écosystèmes.

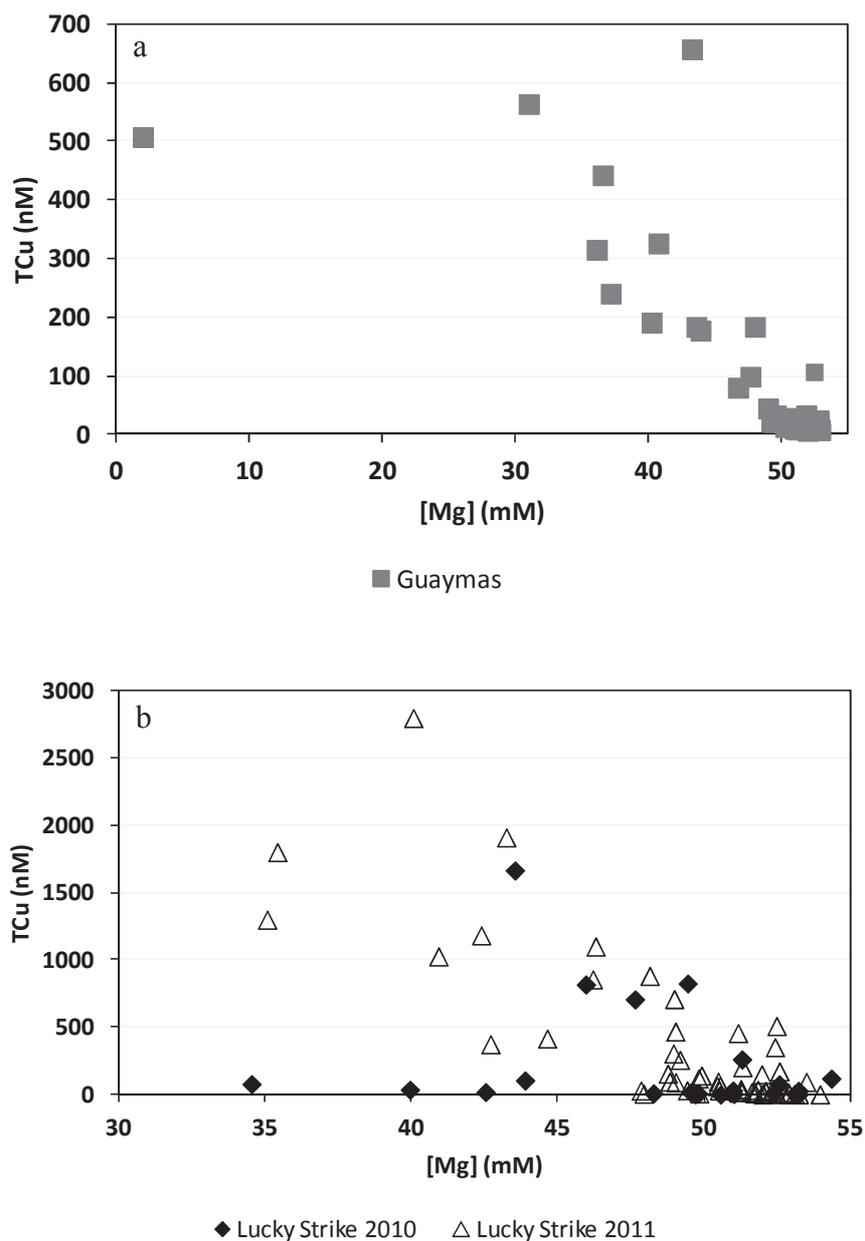


Figure V-2. Diagramme de mélange du cuivre total dans les sources hydrothermales du bassin de Guaymas (a) et sur le site hydrothermal de Lucky Strike (b, 2010 et 2011).

Les teneurs en cuivre présentes dans les fluides purs de ces sites ont été estimées par d'autres auteurs. Elles sont de  $<0,02\text{--}1,1\ \mu\text{M}$  dans les sources hydrothermales du bassin de Guaymas (Von Damm, 1985). Dans le champ hydrothermal de Lucky Strike, elles varient, selon les auteurs, entre :  $4\text{--}26\ \mu\text{M}$  (Von Damm et al., 1998),  $0,9\text{--}25,9\ \mu\text{M}$  (Charlou et al., 2000),  $<2\text{--}30\ \mu\text{M}$  (Douville et al., 2002),  $12\text{--}16\ \mu\text{M}$  (Geret et al., 1998).

Ces valeurs sont inférieures à celles relevées sur les autres sites de la ride médio-Atlantique, qui sont généralement comprises entre  $5,2$  et  $102\ \mu\text{M}$  (Douville et al., 2002 ;

*Klevenz et al., 2011*). D'autre part, dans tous ces résultats, les sources hydrothermales de Guaymas contiennent moins de cuivre que celles du site de Lucky Strike.

Les valeurs des concentrations en cuivre suivant un simple processus de dilution ont été estimées d'après les données publiées par Charlou *et al.* (2000). Les résultats de la présente étude correspondent à cette droite de dilution théorique jusqu'à  $[Mg] \approx 49$  mM et tombent bien en-dessous pour  $[Mg] > 49$  mM.

Contrairement à ceux de Guaymas, les résultats mesurés sur Lucky Strike présentent une variabilité importante. La figure V-3 représente le diagramme de mélange correspondant aux différents fumeurs du site hydrothermal Lucky Strike. Il apparaît que le fumeur Tour Eiffel a un comportement différent des autres sites échantillonnés. Sur le fumeur Tour Eiffel, Von Damm *et al.* (1998) et Charlou *et al.* (2000) ont déterminé des concentrations en cuivre de 20–35  $\mu$ M dans le fluide pur émis en 1996. Lors de notre étude, les concentrations en cuivre dans le fluide pur de ce fumeur s'élèvent également à 19  $\mu$ M (*Chavagnac, com. pers.*). C'est beaucoup plus que la valeur du fluide pur qu'indiquerait nos mesures sur ce fumeur. En extrapolant ces résultats, elle serait comprise entre 250 et 750 nM. Les échantillons de notre étude ont été prélevés dans la partie la plus diluée du gradient, et se trouvent potentiellement dans une zone d'élimination du métal. En effet, la précipitation importante du cuivre près du fumeur dès l'émission du fluide est un phénomène avéré. C'est un phénomène important dans le devenir du cuivre : James et Elderfield (1996) ont observé sur le fumeur Snake Pit (MAR) que 57% du cuivre était contenu dans les particules ( $> 0,4$   $\mu$ m). Il s'agit principalement de sulfures de cuivre tels que la chalcopirite, qui sont des particules qui sédimentent rapidement près de la bouche hydrothermale (*Trocine et Trefry, 1988 ; Feely et al., 1998 ; Edmonds et German, 2004*). La solubilité du cuivre est en effet connue pour être étroitement contrôlée par la température, et cette précipitation importante est provoquée par la chute de la solubilité de la chalcopirite entre 400 et 300°C (*Seyfried et Ding, 1995*). 300–400°C étant précisément la gamme de températures de sortie du fluide sur les sites considérés dans cette étude, la précipitation a lieu près des bouches hydrothermales, dès les plus faibles dilutions du fluide par l'eau de mer. De fait, les valeurs mesurées correspondent au cuivre stabilisé dans le fluide après l'élimination d'une grande partie par précipitation.

L'élimination du cuivre est encore plus importante lorsque la dilution du fluide hydrothermal par l'eau de mer est supérieure à ~90% ( $> \sim 50$  mM Mg). Ces observations sont en accord avec les travaux menés par Klevenz *et al.* (2011) sur la ride médio-Atlantique, qui



Tableau V-1. Teneurs en cuivre particulaire dans différents sites hydrothermaux. MAR : dorsale médio-Atlantique ; EPR : dorsale est Pacifique.

Distance au fumeur	Sites	Cuivre particulaire ( $\mu\text{M}$ )	Référence
Plusieurs centaines de mètres	Edmond, Océan Indien Central	$1.10^{-4}$ – $6,0.10^{-3}$	Sands <i>et al.</i> , 2012
	9°50' EPR	$0,00$ – $4,1.10^{-4}$	Breier <i>et al.</i> , 2012
	TAG, MAR	$1,6.10^{-5}$ – $2,9.10^{-4}$	Rusakov, 2009
	Broken Spur, MAR	$3.10^{-5}$ – $1,6.10^{-4}$	
Quelques centimètres	MAR	< lod–1 100	Trefry <i>et al.</i> , 1985
	MAR	0,5–104	Klevenz <i>et al.</i> , 2011
Le long du gradient de dilution	Bassin de Guaymas	< $0,2.10^{-3}$ – $6,41.10^{-1}$	Cette étude
	Lucky Strike, MAR	< $0, 2.10^{-3}$ –2,8	Cette étude

Les maxima observés dans les deux écosystèmes sont proches de ceux du cuivre total. Cela traduit le fait que la fraction particulaire constitue généralement la fraction majoritaire de l'échantillon. La figure V-4 présente les variations du cuivre particulaire en fonction du cuivre total. Une corrélation linéaire est observée (figure V-4 a et b) : sur Guaymas (figure V-4 a),  $p\text{Cu} = 0,95 \text{ TCu}$  (en posant la condition suivante : si  $\text{TCu} = 0$ ,  $p\text{Cu} = 0$ ) ;  $n = 31$  ;  $R = 0,9937$  ;  $p_{0,001} = 0,589$ . Sur le site Lucky Strike (figure V-4 b),  $p\text{Cu} = 0,99 \text{ TCu}$  ;  $n = 83$  ;  $R = 0,9996$  ;  $p_{0,001} = 0,363$ . Les deux pentes ( $p\text{Cu}/\text{TCu}$ ) sont proches de 1, indiquant que le cuivre particulaire domine l'ensemble de la spéciation du cuivre. La pente observée sur le site de Lucky Strike est supérieure à celle du bassin de Guaymas, ce qui suggère d'une part que la spéciation du cuivre est différente sur ces deux sites, et d'autre part que la fraction particulaire a un rôle plus important à Lucky Strike.

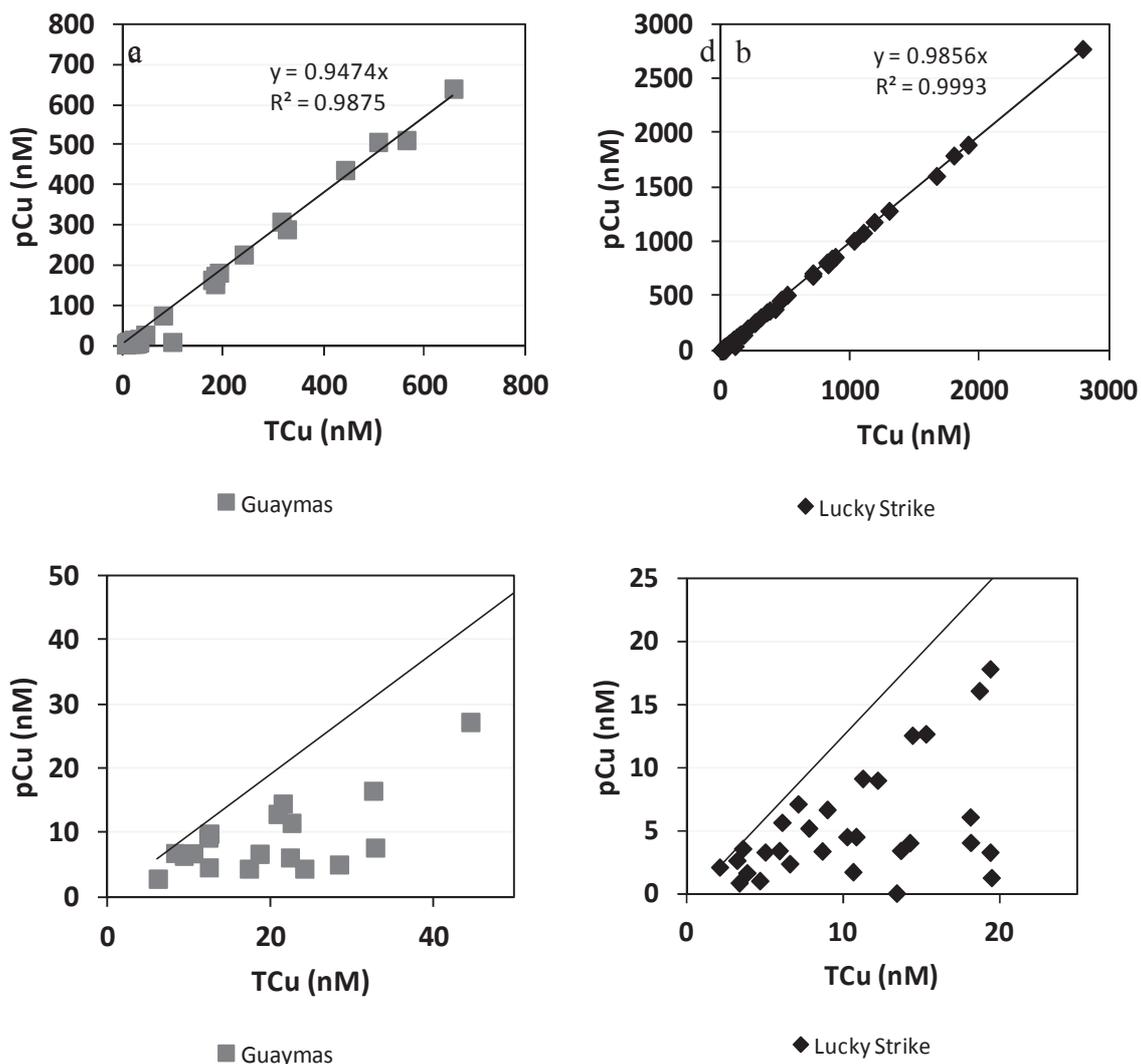


Figure V-4. Comparaison du cuivre particulaire et du cuivre total dans le bassin de Guaymas (a) et sur le site hydrothermal Lucky Strike (b). Les figures (c) et (d) correspondent respectivement à (a) et (b) sur une échelle plus restreinte. Les droites calculées sur (a) et (b) sont reportées sur (c) et (d).

d

Klevenz *et al.* (2011) ont montré l'existence de corrélations similaires entre les concentrations en cuivre particulaire et en cuivre total sur d'autres sites de la dorsale médio-Atlantique (Logatchev I et 5°S). Ils expliquent ces corrélations par le fait que les concentrations en cuivre total sont dominées par la phase particulaire. Khripounoff *et al.* (2000) ont observé la présence de cuivre dans les particules proches du fumeur Sintra sur le site hydrothermal Lucky Strike, alors qu'il n'est pas détecté à 500 m de distance du fumeur. Nos résultats montrent que pour les teneurs en cuivre total les plus basses, < 50 nM dans le bassin de Guaymas et < 25 nM sur le site Lucky Strike, la variabilité des concentrations en cuivre particulaire est plus importante (figure V-4 c et d). Pour ces valeurs, la fraction

particulaire ne domine plus la spéciation. Les concentrations en cuivre total les plus basses correspondent à l'extrémité marine du gradient de dilution, une zone dans laquelle la spéciation du cuivre a été peu étudiée.

La figure V-5 montre l'évolution du ratio  $pCu/TCu$  lors de la dilution du fluide hydrothermal par l'eau de mer, dans les sources chaudes du bassin de Guaymas (a) et sur le site hydrothermal Lucky Strike (b). Un même comportement est observé sur les deux sites : pour les dilutions correspondant à une teneur en magnésium inférieure à 45 mM (zone la plus proche du fluide), le cuivre particulaire représente plus de 90% du cuivre total. Dans les dilutions supérieures, l'importance de la fraction particulaire diminue, descendant jusqu'à 10%.

Les études précédentes avaient jusqu'alors montré que les concentrations totales en cuivre étaient dominées par la phase particulaire (*Trefry et al., 1985 ; Klevenz et al., 2011 ; Sands et al., 2012*). Nos travaux confirment ce résultat dans le domaine des faibles dilutions ( $[Mg] < 45$  mM). La poursuite des mesures dans la zone plus diluée du gradient de mélange fait apparaître un renversement de cette tendance. A partir de 45 mM Mg sur les sites du bassin de Guaymas (soit une dilution du fluide supérieure à 83%) et 50 mM Mg sur les fumeurs de Lucky Strike (soit 92%), le ratio  $Cu_p/TCu$  chute. Dans cette zone étroite du gradient de dilution, la spéciation physique du cuivre n'est alors plus dominée par la fraction particulaire mais par les fractions dissoutes. Ce phénomène peut s'expliquer soit par l'élimination par sédimentation de particules contenant du cuivre, soit par une redissolution du cuivre particulaire à un certain stade de la dilution (*Metz et Trefry, 2000 ; Sarradin et al., 2009*). Il est important de souligner que cette observation semble indépendante de la nature du site pour les sites considérés.

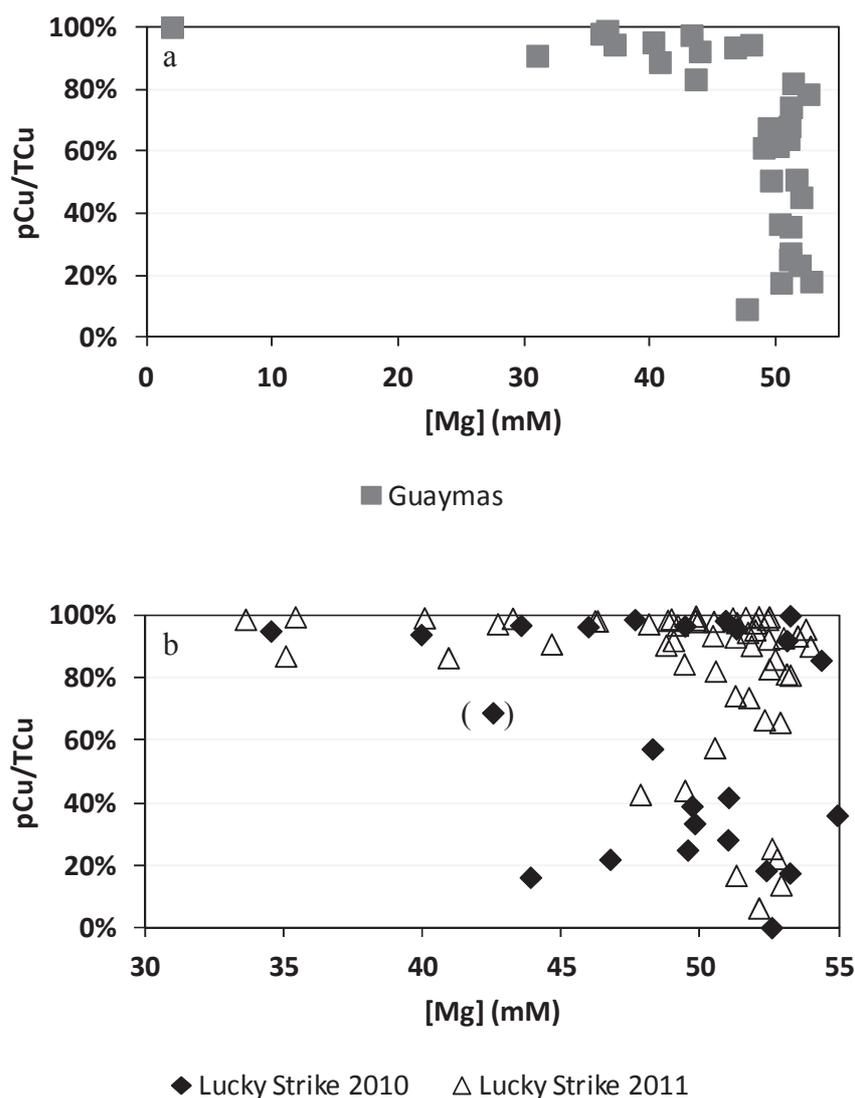


Figure V-5. Diagramme de mélange du ratio  $Cu_p/TCu$  dans le bassin de Guaymas (a) et dans le champ hydrothermal Lucky Strike (b).

Le manganèse dissous est un bon indicateur de la zone de transition oxyde/anoxique : si sa concentration est importante dans le fluide hydrothermal anoxique, elle descend sous notre limite de détection (3,6 nM) lorsque le milieu devient oxyde. Le manganèse a l'avantage d'être directement mesurable dans l'échantillon. La figure V-6 présente la variation du ratio  $pCu/TCu$  à l'aide de ce traceur. Ainsi, les abscisses proches de zéro correspondent à la zone oxyde. Les résultats montrent que dans la zone anoxique ( $[Mn] = 0,5-100 \mu M$ ), la fraction particulaire constitue plus de 80% du cuivre total. Dans la zone oxyde en revanche ( $[Mn] < 0,5 \mu M$ ), la fraction particulaire diminue au profit des fractions dissoutes, ces dernières pouvant représenter jusqu'à 100% du cuivre total. Ces

résultats semblent indiquer que la présence ou l'absence d'oxygène pourrait être le principal facteur contrôlant ce ratio.

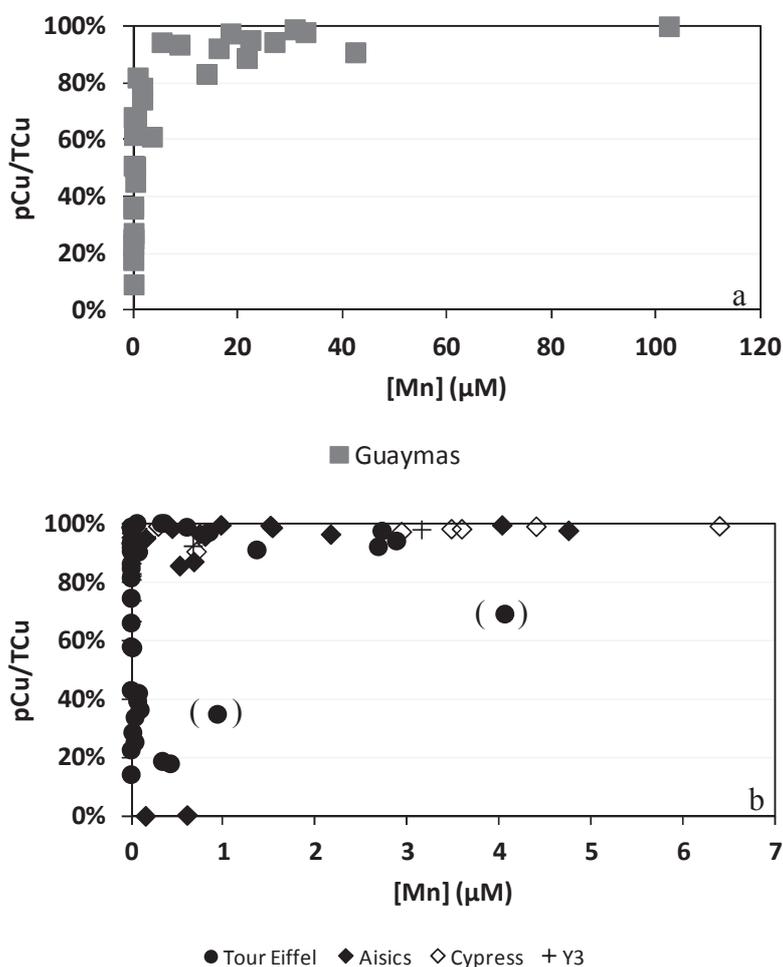


Figure V-6. Evolution du ratio pCu/TCu en fonction de la teneur en manganèse dans le bassin de Guaymas (a) et sur le site hydrothermal de Lycky Strike (b). L'origine des abscisses correspond à la limite de détection de la méthode (3,6 nM). Dans un souci de lisibilité de l'échelle, elle est représentée par la valeur « zéro ».

Nos données permettent de comparer les concentrations en cuivre particulaire et en AVS (Acid Volatile Sulfide) présents simultanément dans le milieu (figure V-7 a). Ces résultats montrent une corrélation entre les deux paramètres :  $pCu = 0,0015.[AVS]^2 + 0,0102.[AVS] + 95,747$  ;  $n = 35$  ;  $R^2 = 0,83$  ;  $p_{0,001} = 0,482$ . Les milieux les plus riches en cuivre particulaire sont les milieux les plus riches en AVS. Ils sont situés dans la zone anoxique. La nature des particules donne également des indications sur la spéciation du cuivre. Trocine et Trefry (1988) et Feely *et al.* (1994) ont montré que le cuivre était principalement lié aux sulfures (chalcopyrite), et qu'il précipitait sous cette forme près de la bouche hydrothermale. Klevenz *et al.* (2011) ont examiné des particules hydrothermales au microscope binoculaire. Ils ont observé que la composition des particules pouvait être dominée, selon les sites, par des sulfures de cuivre de type chalcocite ( $Cu(I)_2S$ ), et constaté la

présence de sulfures de cuivre à un degré d'oxydation supérieur, qu'ils ont identifié comme pouvant être de la covellite (Cu(II)S).

Les mesures réalisées par Klevenz *et al.* (2011) sur Logatchev I et 5°S (dorsale médio-Atlantique) ont montré une corrélation positive entre le soufre et le cuivre présents dans les particules. Ils en déduisent que les sulfures sont les composants principaux des particules. Mottl et McConachy (1990) ont mesuré, sur des fumeurs de la dorsale Est Pacifique, des concentrations plus importantes en cuivre dans les particules situées à quelques centimètres des sources hydrothermales que dans celles prélevées à une vingtaine de mètres des orifices hydrothermaux. Ils en déduisent que la précipitation du cuivre a lieu principalement dans la zone la plus proche du fumeur.

A l'inverse, les milieux oxygènes, qui contiennent peu ou pas d'AVS, sont pauvres en cuivre particulaire. La figure V-7 b illustre l'influence manifeste de la présence d'oxygène sur le cuivre particulaire. Les concentrations en cuivre particulaire sont très faibles, *i.e.* < 0,2–16 nM, en présence d'oxygène. Une échelle logarithmique est utilisée en ordonnée pour compenser l'effet d'échelle qui masquerait les variations des basses concentrations. Ce n'est qu'en l'absence d'oxygène que le cuivre est présent de manière significative (16–650 nM) sous forme particulaire. Ces résultats corroborent l'hypothèse d'une précipitation importante du cuivre sous forme de sulfures de cuivre dans la zone anoxique et la redissolution oxydative probable d'une partie de ces particules dans la zone oxygénée.

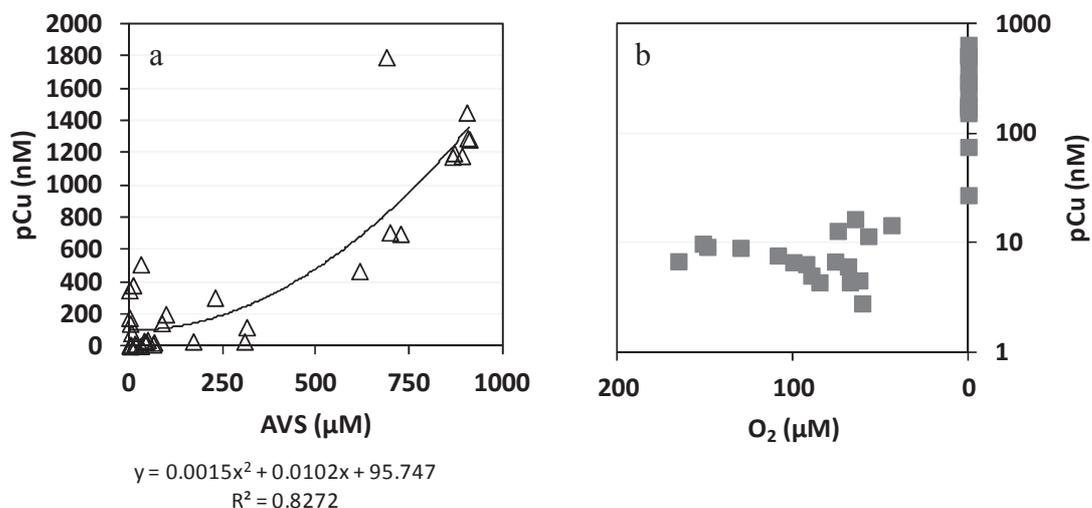


Figure V-7. Comparaison entre les teneurs en cuivre particulaire des panaches hydrothermaux et (a) les teneurs en AVS (Lucky Strike) ; (b) les teneurs en dioxygène dissous (bassin de Guaymas).

La figure V-8 présente le rapport des teneurs en cuivre (pCu) avec les teneurs en fer (pFe) dans la fraction particulaire. Le fer constitue toujours le métal prédominant. A l'exception de quelques points dans les très fortes teneurs en pFe, les résultats montrent que les deux métaux sont bien corrélés : la relation obtenue sur le fumeur Aisics du champ hydrothermal Lucky Strike est  $pCu = 0,51 pFe$  pour  $pFe < 2\ 000\ nM$  ( $R^2 = 0,7081$  ;  $n = 20$  ;  $p_{0,001} = 0,652$ ). Sur Guaymas, on obtient :  $pCu = 0,15 pFe$  pour  $pFe < 4\ 000\ nM$  ( $R^2 = 0,9568$  ;  $n = 29$  ;  $p_{0,001} = 0,608$ ). La pente plus importante sur Lucky Strike indique que les rapports stoechiométriques Cu:Fe dans les particules y sont potentiellement plus importants.

Pour des teneurs en fer supérieures, quelques mesures semblent indiquer que la composition des particules n'est plus aussi homogène et se rapprocherait de celle des particules du bassin de Guaymas. Des ratios Cu:Fe de l'ordre de 0,10 peuvent être atteints sur les deux sites.

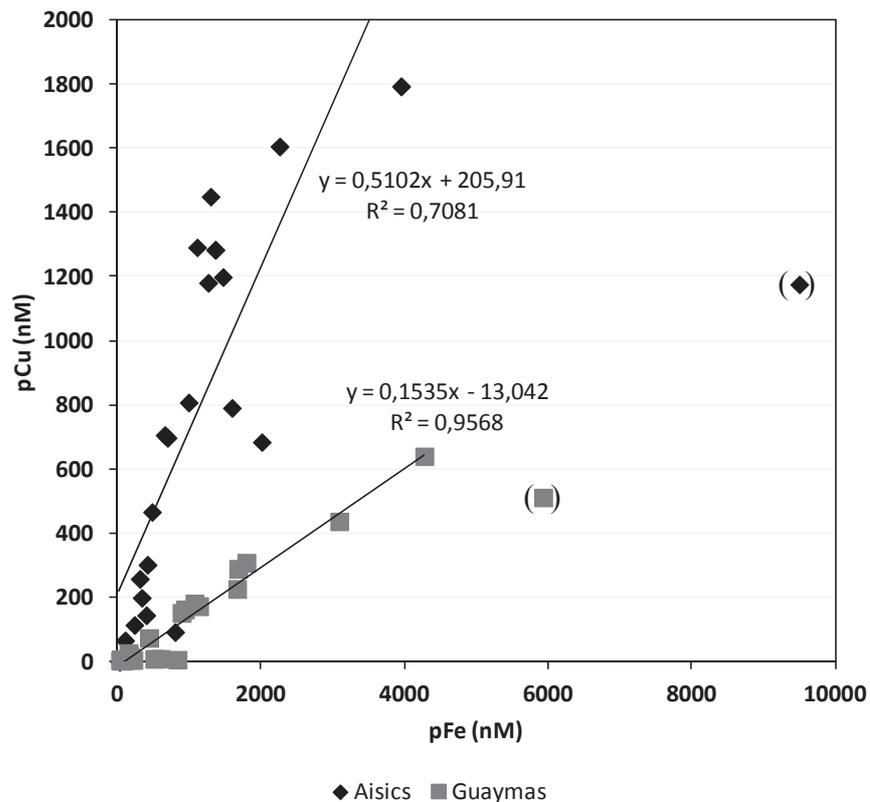


Figure V-8. Comparaison entre le cuivre particulaire et le fer particulaire dans les sources hydrothermales du bassin de Guaymas et sur le site de Lucky Strike.

La figure V-9 compare l'évolution des teneurs en cuivre et en fer dans les particules lors du mélange du fluide hydrothermal avec l'eau de mer. Pour cela, le ratio  $pCu/pFe$  est utilisé. Les résultats obtenus montrent une dominance du fer par rapport au cuivre dans les particules quelle que soit la zone du gradient de mélange considérée. Cependant le ratio  $pCu/pFe$  varie au cours du mélange. Dans les sources chaudes du bassin de Guaymas, il croît d'abord de 0,09 à 0,17 entre 30 et 40 mM Mg, semblant indiquer la formation préférentielle de particules de cuivre. Le ratio  $pCu/pFe$  est ensuite stable (0,17) entre ~40 et ~47 mM Mg, puis décroît à partir de ~45 mM Mg jusqu'à 0,01 à l'extrémité marine du gradient. Dans le champ hydrothermal Lucky Strike, la teneur en cuivre particulaire peut atteindre des valeurs plus importantes mais l'évolution du ratio  $pCu/pFe$  suit le même comportement qu'à Guaymas : il varie peu entre ~40 et ~49 mM Mg puis décroît, jusqu'à 0,02 à l'extrémité du gradient. Ces résultats semblent indiquer que dans cette zone, soit les particules du panache hydrothermal s'enrichissent en fer, soit elles s'appauvrissent en cuivre. L'enrichissement en fer pourrait être lié à la formation d'hydroxydes de fer colloïdaux. Buffle et Leppard (1995) ont montré la présence de ces hydroxydes de fer au microscope électronique en transmission (TEM). Ils suggèrent que la matière organique peut s'aggréger à la surface des colloïdes formés pour former des colloïdes plus larges, puis des particules. L'appauvrissement en cuivre pourrait être lié à l'élimination préférentielle du cuivre par sédimentation et/ou redissolution oxydative des sulfures métalliques (Edmonds et German, 2004).

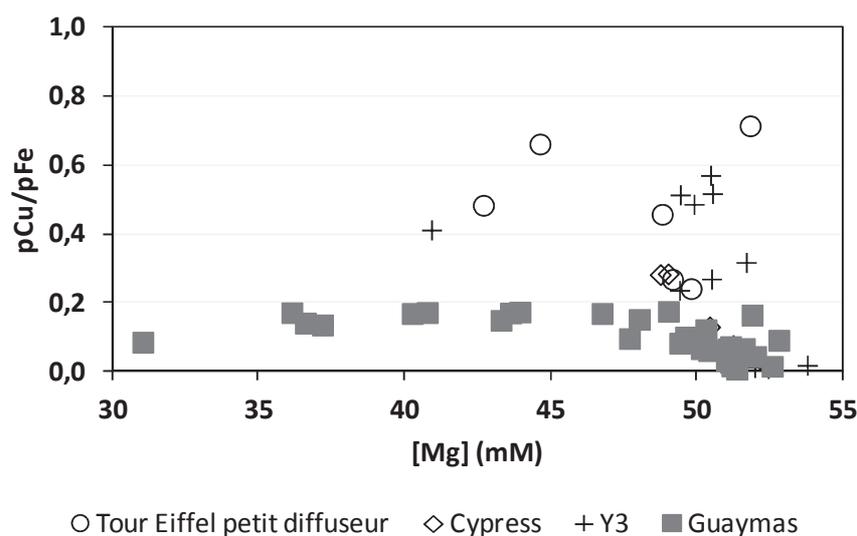


Figure V-9. Evolution du rapport  $pCu/pFe$  lors du mélange du fluide hydrothermal avec l'eau de mer dans les sources chaudes du bassin de Guaymas et sur les fumeurs du site hydrothermal Lucky Strike.

D'après Trefry *et al.* (1985), le cuivre particulaire montre un comportement proche de celui du fer. Les travaux d'Edmonds et German (2004) sur la cheminée Rainbow de la ride médio-Atlantique ont également montré, comme sur Aisics et le petit diffuseur de Tour Eiffel, une corrélation positive entre les concentrations en cuivre et en fer dans les particules, mais les auteurs suggèrent que le manque de données pourrait dissimuler une réduction voire une inversion de cette corrélation dans les faibles concentrations en fer. Nos résultats montrent que ce phénomène peut être directement lié au degré de dilution du fluide hydrothermal auquel est effectué le prélèvement. Les faibles concentrations en fer particulaire correspondent aux dilutions les plus importantes du fluide (figure V-8 dans B.II.3), et c'est dans cette zone que le cuivre est effectivement éliminé des particules. Certains auteurs ont suggéré que le cuivre quitterait plus facilement la fraction particulaire que le fer, soit par sédimentation de particules riches en cuivre, soit par la redissolution du cuivre contenu dans les particules polymétalliques (Trocine et Trefry, 1988 ; German *et al.*, 1991 ; Feely *et al.*, 1992, 1994 ; Metz et Trefry, 1993).

### **III.2 Cuivre total dissous**

Le cuivre désigné comme « cuivre total dissous », par opposition au cuivre particulaire, correspond au cuivre mesuré dans le filtrat d'un échantillon filtré à 0,45 µm puis acidifié à pH ≈ 2 (HCl).

Dans notre travail, les teneurs en cuivre total dissous varient de < 0,2 à 89,5 nM dans les sources chaudes du bassin de Guaymas. Elles sont du même ordre de grandeur sur le site Lucky Strike, variant de < 0,2 à 69,8 nM. Ces valeurs peuvent être comparées à celles obtenues sur les mêmes sites ou d'autres sites hydrothermaux (tableau V-2). Nos résultats sont beaucoup plus faibles que ceux des travaux précédents cités. L'effort apporté au prélèvement peut avoir contribué à l'élimination éventuelle de sources de contamination. De plus, nous avons travaillé essentiellement dans la partie la plus diluée du fluide hydrothermal.

**Tableau V-2. Teneurs en cuivre total dissous dans différents sites hydrothermaux. MAR : dorsale médio-Atlantique ; EPR : dorsale est Pacifique ; LS : site Lucky Strike.**

Sites hydrothermaux	[Cu] ( $\mu\text{M}$ )	Références
EPR, 9°N	0,08–1,49	Di Meo-Savoie <i>et al.</i> , 2004
EPR, 13°N	1,38–3,28	Desbruyères <i>et al.</i> , 1998
MAR, Rainbow	0,14–3,20	Geret <i>et al.</i> , 2002
MAR, LS, Tour Eiffel	0,02–2,05	Geret <i>et al.</i> , 1998
MAR, LS, Tour Eiffel	0,68–1,13	Kadar <i>et al.</i> , 2005
MAR, LS, Tour Eiffel	0,03–3,31	Bernagout, 2007
MAR, LS, Tour Eiffel	0,03–5,15	Sarradin <i>et al.</i> , 2009
MAR, LS, Tour Eiffel	0,5–2,6	De Busserolles <i>et al.</i> , 2009
Bassin de Guaymas	0,29–0,66	Demina <i>et al.</i> , 2009
Bassin de Guaymas	$< 2.10^{-4}$ –0,090	Cette étude
MAR, LS, Tour Eiffel	$< 2.10^{-4}$ –0,070	Cette étude

Au cours de la dilution des fluides hydrothermaux par l'eau de mer, les concentrations en cuivre total dissous diminuent sur plusieurs sites : Cypress, Aisics et Tour Eiffel (petit diffuseur) (figure V-10 a). Les résultats sont en accord avec ceux obtenus par Demina *et al.* (2013) sur d'autres métaux (fer et manganèse) dans des gradients de dilution (dorsale Est Pacifique). La diminution linéaire indique que ces concentrations correspondent à une partie du cuivre dissous qui, dans cette zone, ne serait pas affectée par d'autres phénomènes que la dilution. Les autres sites ne suivent pas cette tendance. La diminution des concentrations est irrégulière et montre des anomalies positives (figure V-10 b). Cette absence de tendance montre que des phénomènes autres que la dilution seule participent au contrôle de la concentration en cuivre total dissous. Les anomalies positives traduisent un transfert du cuivre de la phase particulaire vers la phase dissoute à un certain degré de dilution (avant 50 mM Mg, soit la zone de transition entre le milieu anoxique hydrothermal et le milieu oxygène marin). Elles mettent en évidence la présence d'un phénomène de redissolution oxydative du cuivre particulaire, déjà suggérée pour expliquer le comportement du cuivre. Ce phénomène a déjà été suggéré par les travaux de Metz et Trefry (2000) sur les sites hydrothermaux BSC et TAG. Ces auteurs ont relevé dans les panaches un ratio Cu/Ga comparable à celui de la chalcopryrite. Ils l'interprétèrent comme un effet de la dissolution importante de chalcopryrite. L'augmentation des concentrations en cuivre dissous observé par

Sarradin *et al.* (2009) sur Lucky Strike dans un panache dilué confirme également cette hypothèse.

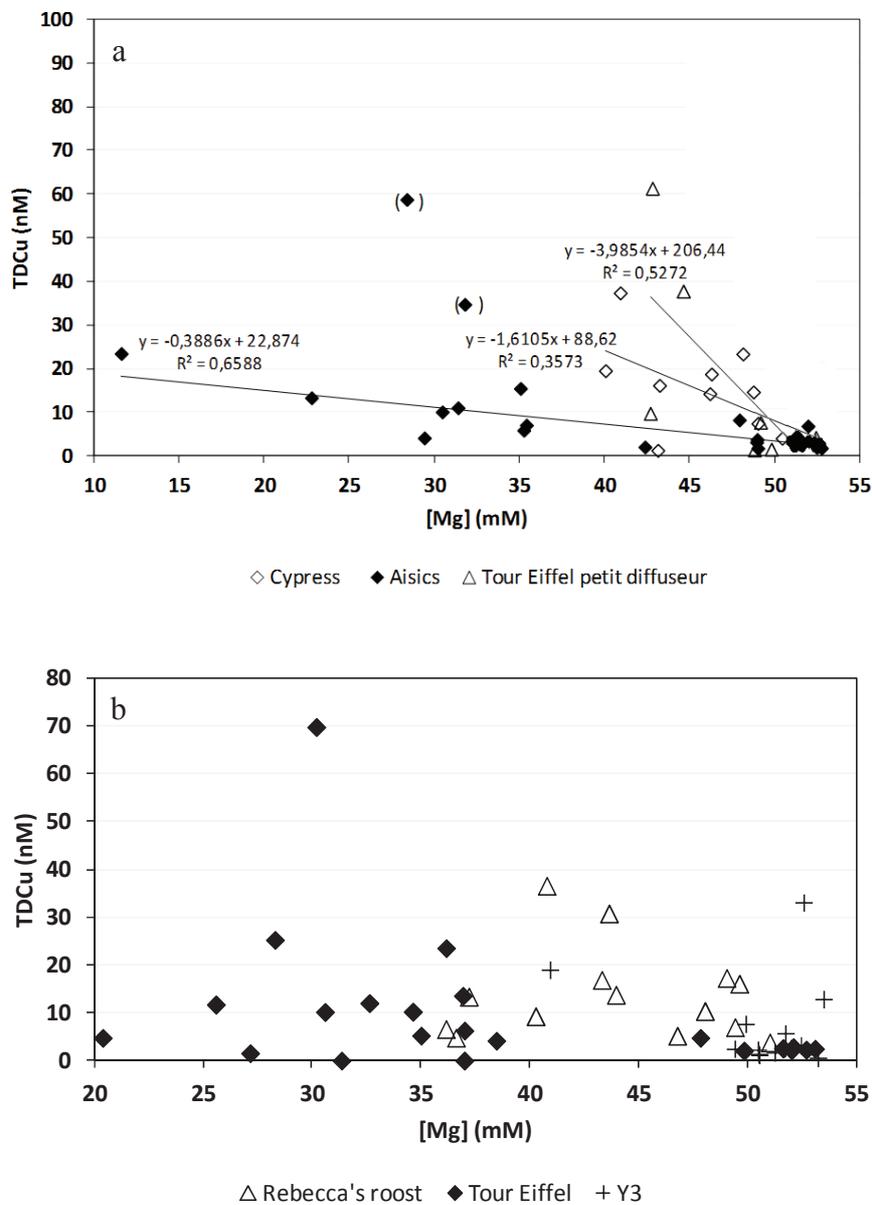


Figure V-10. Diagramme de mélange du cuivre total dissous dans différentes sources chaudes du bassin de Guaymas et du site Lucky Strike montrant des comportements linéaires (a) ou présentant des anomalies positives (b).

La figure V-11 montre l'évolution du ratio TDCu/TCu le long du gradient de dilution du fluide hydrothermal avec l'eau de mer. Elle constitue une approche des échanges du cuivre entre la fraction dissoute et la fraction particulaire. Une partie des ratios obtenus sont en accord avec ceux observés par Kadar *et al.* (2005) sur Lucky Strike. Leurs résultats montraient des ratios TDCu/TCu compris entre 15% (près de *Bathymodiolus azoricus*) et

100% (zone hydrothermale non colonisée). Les auteurs en déduisent que le cuivre se trouve majoritairement sous forme particulaire dans les zones où les organismes prospèrent. Nos résultats montrent plusieurs ratios inférieurs à 10% dans certaines zones du gradient de dilution du fluide hydrothermal par l'eau de mer. Sur les fumeurs particuliers Rebecca's Roost (bassin de Guaymas) et Y3 (Lucky Strike), le ratio augmente dans la zone oxydante (figure V-11). Dans ces sources, i) soit un transfert se produit de la fraction particulaire vers la fraction dissoute ; ii) soit les teneurs en cuivre particulaire diminuent, ce qui pourrait être dû par exemple à une précipitation des particules hors du panache hydrothermal. L'hypothèse i) est en accord avec les résultats obtenus par Sarradin *et al.* (2008) dans le gradient de dilution de fluides hydrothermaux du site Lucky Strike et correspond à la redissolution oxydative du cuivre. Plus récemment, les travaux de Sander *et al.* (2007) ont également montré que les composés organiques stabilisent le cuivre par complexation sous forme dissoute dans les panaches hydrothermaux. Ils les préviennent de la précipitation sous forme de sulfures polymétalliques. Cette stabilisation ne se produit que dans la partie la plus diluée du gradient, car les composés organiques impliqués ne proviennent pas du fluide hydrothermal lui-même mais d'émissions diffuses proches du fumeur (Bennett *et al.*, 2011 ; Sander et Koschinsky, 2011). Elle peut constituer un phénomène prépondérant : Sands *et al.* (2012) ont observé sur un fumeur de l'Océan Indien que ~33% du cuivre pouvait être stabilisé ainsi dans le panache. Les diminutions linéaires que montre la figure V-10 a dans la zone la plus diluée des fluides hydrothermaux pourrait correspondre à cette part de cuivre stabilisé. Elles peuvent être mises à profit pour estimer les flux de cuivre dissous stabilisé émis par les sources (Boyle *et al.*, 1974). Les ordonnées à l'origine de ces droites permettent d'en déterminer les concentrations théoriques ; celles-ci varient entre 20 et 200 nM. Charlou *et al.* (2002) ont estimé les concentrations en cuivre total dans les fluides purs du champ hydrothermal Lucky Strike entre 4 et 26  $\mu\text{M}$ . D'après ces valeurs, la part de cuivre stabilisé dans la fraction dissoute représenterait entre 0,1 et 5% du cuivre total émis. Les valeurs de débit n'étant pas connues pour ces sites particuliers, les flux ne sont pas calculables. Cependant, si 20–200 nM constitue une gamme représentative du niveau global, le flux hydrothermal global estimé par Nielsen *et al.* (2006) et Wolery et Sleep (1976), soit  $7,2 \cdot 10^{12}$ – $9 \cdot 10^{14}$   $\text{kg} \cdot \text{an}^{-1}$ , peut être utilisé pour estimer le flux global de cuivre hydrothermal exporté dans l'océan :  $1 \cdot 10^5$ – $2 \cdot 10^8$   $\text{mol} \cdot \text{an}^{-1}$ . D'après cette valeur, l'apport de cuivre hydrothermal serait supérieur à l'apport atmosphérique ( $7,9 \cdot 10^3$ – $2,7 \cdot 10^4$   $\text{mol} \cdot \text{an}^{-1}$ ) et pourrait approcher d'un ordre de grandeur celui des fleuves ( $1,4 \cdot 10^9$   $\text{mol} \cdot \text{an}^{-1}$ ) (tableau I-4). Malgré les incertitudes élevées, nos résultats confirment l'importance de l'hydrothermalisme dans le cycle global du cuivre. Bien que les flux de

cuiivre semblent inférieurs à ceux des fleuves, l'hydrothermalisme pourrait constituer une source importante pour les eaux océaniques profondes.

Tour Eiffel petit diffuseur, Cypress et Aisics ne montrent pas de tendance claire (figure V-11). Leur comportement semble être comparable à celui de Rebecca's Roost et Y3, mais l'absence de données valides à l'extrémité oxygène du gradient ne permet pas de conclure. Tour Eiffel présente une anomalie positive dans la zone anoxique (figure V-11). La précipitation importante de sulfures métalliques autour de cet édifice, formés dans des conditions anoxiques (Trocine et Trefry 1988 ; Feely et al. 1994 ; James et Elderfield 1996), peut avoir entraîné du cuivre dans la fraction particulaire et être à l'origine de cette anomalie.

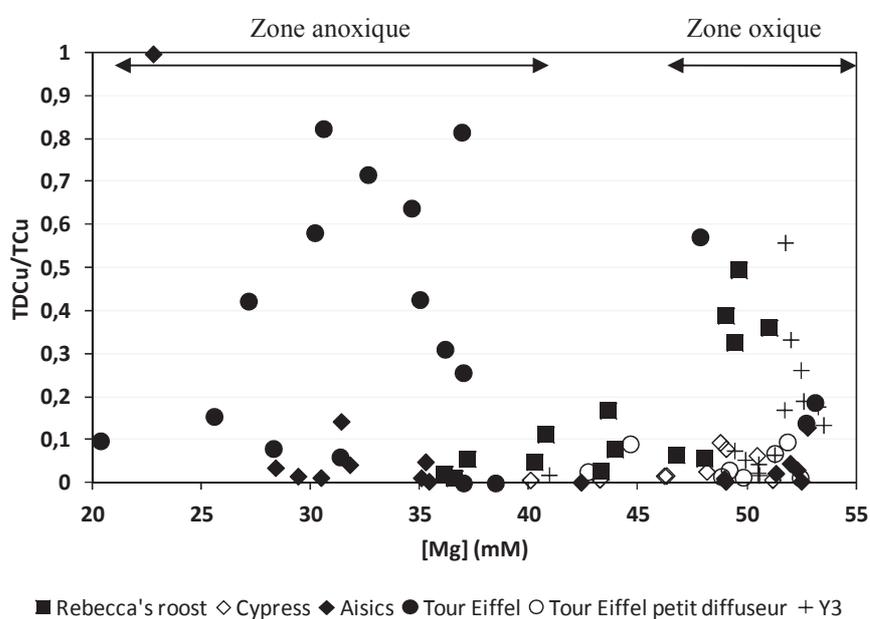


Figure V-11. Evolution du rapport  $TDCu/TCu$  le long du gradient de dilution sur différents fumeurs du bassin de Guaymas et du champ hydrothermal Lucky Strike.

Afin de mieux comprendre les phénomènes liés aux transferts du cuivre entre les différents compartiments, nous nous proposons d'étudier la spéciation du cuivre dans la fraction dissoute. En effet, dans celle-ci, le cuivre peut se trouver sous des formes ayant des comportements différents : les formes colloïdales et les formes réellement dissoutes.

### III.3 Cuivre réellement dissous

Le cuivre réellement dissous fait référence à la fraction pouvant passer à travers une membrane filtrante de  $0,02\ \mu\text{m}$  ; le terme « colloïdal » désignant quant à lui la fraction comprise entre  $0,02\ \mu\text{m}$  et  $0,45\ \mu\text{m}$ .

Les teneurs en cuivre réellement dissous ont été déterminées uniquement dans le site hydrothermal de Lucky Strike. Elles varient de  $< 0,2$  à  $57\ \text{nM}$ .

Malgré l'effet de la dilution, les concentrations en cuivre réellement dissous sont majoritairement comprises entre  $0$  et  $5\ \text{nM}$  et varient peu lors du mélange. Dans la fraction dissoute, le cuivre réellement dissous constitue en moyenne  $47\%$ . Ce pourcentage est variable et évolue au cours de la dilution du fluide hydrothermal par l'eau de mer.

La figure V-12 présente le rapport  $\text{RDCu}/\text{TDCu}$  à différents niveaux du mélange entre la source hydrothermale et l'eau de mer. Trois degrés de mélange sont considérés, délimités par le traceur de dilution magnésium : anoxique ( $34\text{--}50\ \text{mM Mg}$  ;  $[\text{Mn}] \approx 2,5\ \mu\text{M}$ ), transition oxique-anoxique ( $50\text{--}52\ \text{mM Mg}$  ;  $[\text{Mn}] \approx 0,1\ \mu\text{M}$ ) et oxique ( $52\text{--}55\ \text{mM Mg}$  ;  $[\text{Mn}] < 0,02\ \mu\text{M}$ ). Nos résultats mettent en évidence un enrichissement relatif en cuivre réellement dissous au cours du mélange, significatif entre la zone anoxique et la zone oxique : par le test d'égalité des moyennes, la valeur absolue de la valeur calculée  $t = -1,88$  est supérieure à la valeur critique  $p = 0,067$  ( $\text{ddl} = 39$ ), traduisant une différence significative. Nous avons parallèlement observé que la fraction particulaire s'appauvrit en cuivre dans cette zone au cours d'un phénomène de redissolution oxydative (cf. figure V-5). Ce nouveau résultat montre que la redissolution oxydative se fait plutôt à la faveur de  $\text{RDCu}$ .

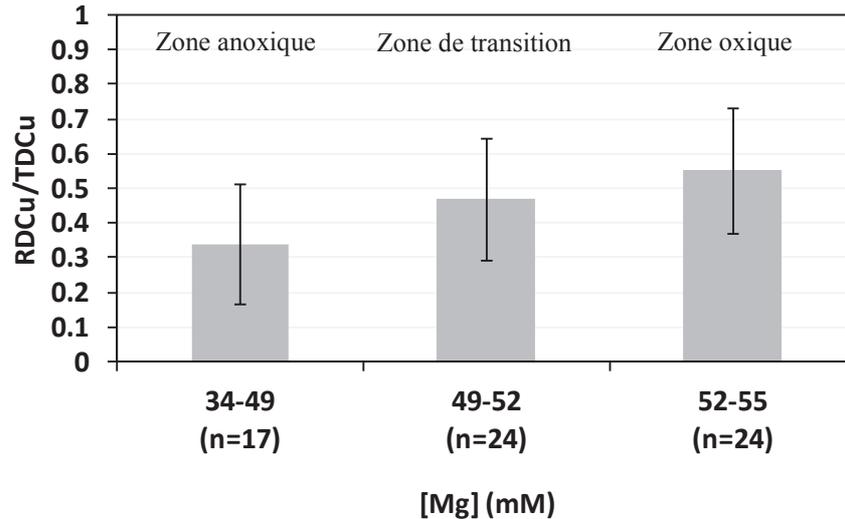


Figure V-12. Importance du cuivre réellement dissous dans les différentes parties du mélange du champ hydrothermal Lucky Strike. Le manganèse a été utilisé comme traceur pour distinguer les zones oxygène et anoxique.

### III.4 Cuivre colloïdal

L'importance de la fraction colloïdale dans la spéciation du cuivre n'a pas été évaluée en milieu hydrothermal, mais elle a été estimée pour d'autres métaux. Massoth *et al.* (2003) estiment que la majorité du fer est présent sous forme colloïdale. Ces colloïdes sont des oxyhydroxydes de fer formés par l'oxydation rapide du fer dans la fraction dissoute. Ils sont instables vis-à-vis de l'agrégation (Buffle *et Leppard*, 1995 ; Feely *et al.*, 1998).

Comme pour le cuivre réellement dissous, les teneurs en cuivre colloïdal ont été calculées uniquement sur le site hydrothermal Lucky Strike. Elles varient entre < 0,2 et 53 nM. Dans cette gamme, la variabilité est limitée : le diagramme de Tukey montre que les valeurs sont généralement inférieures à 20 nM (figure V-13 a). Sur le diagramme de mélange présenté en figure V-13 b, le gradient de dilution ne fait pas apparaître de tendance claire, bien que des différences de concentration soient visibles dans les différentes zones du gradient, notamment pour Y3, Cypress et Tour Eiffel. A notre connaissance, aucune étude n'a à ce jour publié de résultats concernant la teneur en cuivre colloïdal dans le fluide pur hydrothermal. Il n'est par conséquent pas possible de comparer nos résultats avec des mesures de concentration du fluide pur, et de mettre en évidence des phénomènes d'enrichissement/élimination.

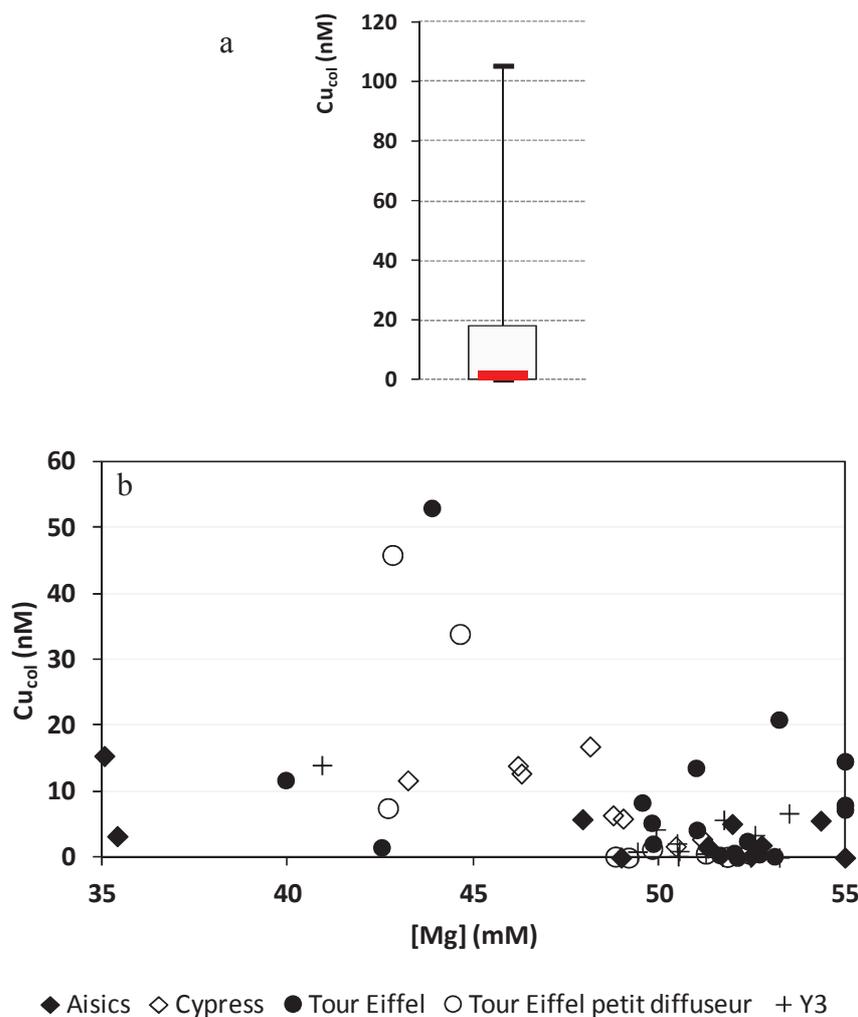


Figure V-13. Diagrammes de Tukey (a) et de mélange (b) du cuivre colloïdal sur le site hydrothermal Lucky Strike.

L'importance de la fraction colloïdale du cuivre au sein de la phase dissoute peut cependant être représentée par l'évolution du rapport  $Cu_{col}/TDCu$  le long du gradient de dilution (figure V-14). Les résultats montrent que les formes colloïdales du cuivre représentent de moins de 10% à 100% du cuivre total dissous. La contribution de la fraction colloïdale est donc très variable.

Sur tous les sites étudiés, le comportement du cuivre dans la fraction colloïdale est similaire et se décompose en deux étapes. Entre  $\approx 35$  mM Mg et  $\approx 47$  mM Mg, le ratio  $Cu_{col}/TDCu$  est relativement stable et élevé : la fraction colloïdale contient généralement plus de 70% du cuivre total dissous. Au-delà de  $\approx 49$  mM Mg, il diminue. Le cuivre colloïdal est transféré soit au compartiment particulaire soit au compartiment réellement dissout. Dans la

partie la plus diluée ( $[Mg] > 53 \text{ mM}$ ), la fraction colloïdale semble de nouveau être une fraction significative dans la spéciation du cuivre.

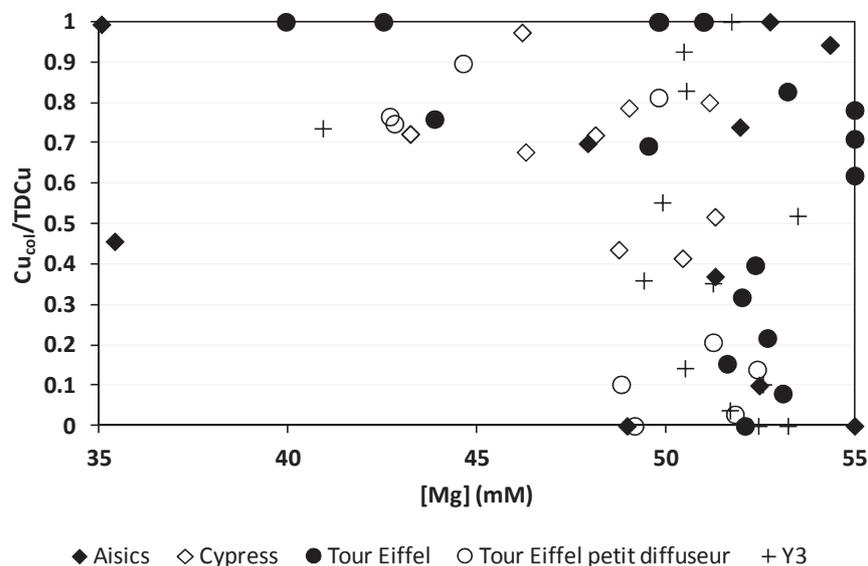


Figure V-14. Diagramme de mélange de la part du cuivre colloïdal sur différents fumeurs du site hydrothermal Lucky Strike.

### III.5 Discussion

En milieu hydrothermal, le cuivre est présent dans les trois compartiments particulaire, colloïdal et réellement dissous. Sa répartition varie au fur et à mesure de la dilution des fluides hydrothermaux avec l'eau de mer.

Les sources hydrothermales du bassin de Guaymas et celles situées dans le champ hydrothermal Lucky Strike présentent peu de différences. Le cuivre présente le même comportement vis-à-vis de la zone de transition anoxique-oxique. Dans les deux cas, cette zone provoque un transfert du cuivre particulaire vers les phases dissoutes. Ce transfert au niveau de la zone de transition oxique-anoxique a été également observé par Severmann *et al.* (2006) dans les eaux interstitielles de sédiments hydrothermaux du site TAG sur la ride médio-Atlantique. Les profils sédimentaires qu'ils ont obtenus montrent un pic de cuivre dissous vers 50 cm de profondeur ; cette profondeur correspond à la zone de transition oxique/anoxique dans les sédiments.

Le tableau V-3 synthétise les fractions dominantes du cuivre entre les différents compartiments (réellement dissous, colloïdal, particulaire, sédimentaire) lors de la dilution des fluides hydrothermaux des différents fumeurs par l'eau de mer. Dans la zone anoxique, aux plus faibles valeurs de magnésium (environ 35 mM dans nos prélèvements), correspondent les teneurs les plus fortes en sulfures. C'est également ici que l'on trouve les teneurs en cuivre particulaire les plus élevées. Le cuivre, qui était dissous dans le fluide pur, est transféré en grande partie dans la phase particulaire dès qu'il quitte la cheminée. Les particules formées sont essentiellement composées de sulfures polymétalliques (*Klevenz et al., 2011*). Une grande partie d'entre elles précipitent aux abords immédiats de la cheminée, ce qui transfère le cuivre qu'elles contiennent dans le compartiment sédimentaire. Ce phénomène est particulièrement important sur la cheminée Aisics, qui comporte peu de cuivre dans les autres fractions. Pour les autres fumeurs, la frontière entre milieu anoxique et oxique est une zone de réactivité importante pour le cuivre. Dans cette zone, une partie du cuivre est transférée de la fraction particulaire aux fractions dissoutes. Un processus qui permet d'expliquer ce phénomène est la redissolution oxydative du métal. Sous l'effet du dioxygène, une partie du cuivre associé aux sulfures dans les particules est oxydé. Le cuivre oxydé est alors extrait et transféré dans la phase dissoute. Hormis Aisics, c'est le cas pour tous les fumeurs hydrothermaux du bassin de Guaymas et du site de Lucky Strike étudiés.

La phase dissoute comprend une phase dite réellement dissoute et des colloïdes. Dans le champ hydrothermal Lucky Strike, la spéciation du cuivre entre ces deux phases permet de distinguer leur comportement. Y3 et un petit diffuseur situé sur Tour Eiffel contiennent peu de colloïdes. Sur ces sites, la redissolution oxydative du cuivre particulaire entraîne directement le cuivre dans le compartiment dit réellement dissous.

Sur les sites Cypress, Tour Eiffel, Y3 et Aisics, le cuivre forme des colloïdes. Ces colloïdes, selon leur nature, peuvent être stabilisés et transportés hors du champ hydrothermal, ou s'agréger. Sur les fumeurs hydrothermaux Cypress et Tour Eiffel, les concentrations en cuivre dans la fraction colloïdale augmentent au fur et à mesure de la dilution.

Tableau V-3. Fractions dominantes du cuivre entre les différents compartiments, lors du mélange des fluides hydrothermaux des différents fumeurs avec l'eau de mer.

Fraction	Avant émission*	Zone anoxique**	Zone oxygène**
Réellement dissoute	Aisics Cypress Tour Eiffel Tour Eiffel petit diffuseur Y3	Tour Eiffel ? ?	Tour Eiffel Tour Eiffel petit diffuseur Y3
			Tour Eiffel Y3 Cypress Aisics
Colloïdale			
Particulaire		Aisics Cypress Tour Eiffel Tour Eiffel petit diffuseur Y3	
		Aisics Cypress Tour Eiffel Tour Eiffel petit diffuseur Y3	
Sédimentaire			

\* bibliographie  
\*\* cette étude

Dans d'autres systèmes présentant une zone de transition oxygène-anoxique, les données de Muller (1998) sur une interface sédiments-eau suggèrent une association préférentielle du cuivre aux composés colloïdaux. Ces résultats ont été confirmés par les travaux de Huerta-Diaz *et al.* (2007) dans les eaux interstitielles superficielles de la baie de San Francisco. Ces auteurs ont montré que les colloïdes peuvent représenter jusqu'à 60% de la spéciation du cuivre dans ce milieu. Le cuivre semble également stabilisé sous cette forme dans les fumeurs précités. Ils peuvent ainsi potentiellement être transportés dans l'océan. La totalité du cuivre colloïdal n'est pas transportée : sur les sites où les colloïdes s'agglomèrent,

leurs dimensions peuvent augmenter jusqu'à atteindre celles des particules. Une partie des colloïdes perdent alors leurs propriétés colloïdales et sédimentent. Ce peut être le cas sur Y3 et Aisics, car sur ces sites la formation de colloïdes est suivie d'une disparition importante au cours de la dilution.

Les colloïdes peuvent être de nature variée. Lead et Wilkinson (2006) ont établi une classification des colloïdes selon leur taille et leur nature (figure V-15). D'après cette classification, le cuivre pourrait être présent dans des composés organiques, lié à des oxyhydroxydes de fer ou des oxydes de manganèse, ou constituer des sulfures métalliques. Une approche pour permettre de connaître le type de colloïdes présents en milieu hydrothermal est de rechercher les éléments qui les composent. Nous pouvons tester la présence de ces éléments par la mesure du carbone organique dissous, des sulfures ou d'autres métaux dans la fraction colloïdale.

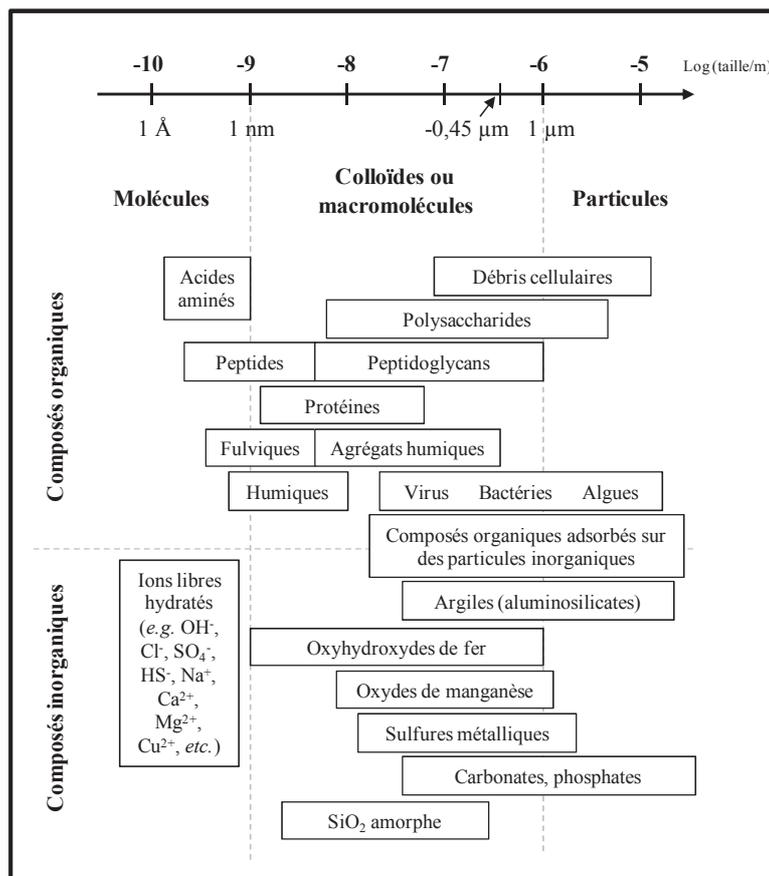


Figure V-15. Classification des colloïdes selon leur taille et leur nature (d'après Lead et Wilkinson, 2006).

En éliminant les espèces soufrées, Sander *et al.* (2007) ont mis en évidence l'importance des ligands organiques dans la spéciation du cuivre. Les teneurs en carbone organique dissous (COD) ont été mesurées dans nos échantillons. La figure V-16 présente les variations des concentrations obtenues en COD dans la fraction colloïdale et des concentrations en cuivre. Les résultats ne montrent pas une tendance claire entre les variations des teneurs des deux paramètres. Cependant ces résultats suggèrent que des colloïdes organiques contenant du cuivre pourraient être présents lorsque le milieu contient entre 100 et 300  $\mu\text{M}$  de COD ; en-dehors de cette gamme, les colloïdes du cuivre pourraient être majoritairement de nature inorganique.

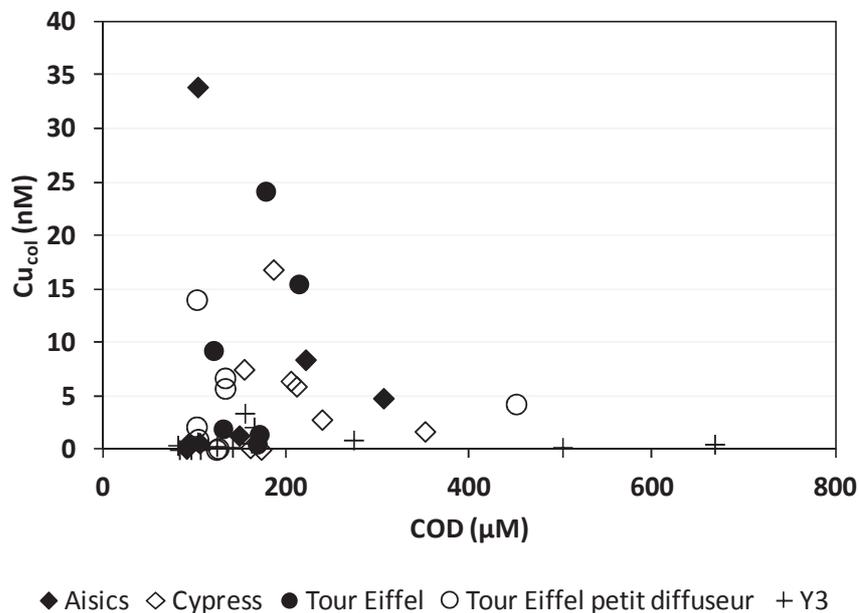


Figure V-16. Comparaison des teneurs en cuivre et en carbone organique dissous de la fraction colloïdale.

Les teneurs en d'autres métaux susceptibles de former des colloïdes, le fer et le manganèse, ont également été mesurées. Les résultats sont présentés dans la figure V-17. Ils montrent que les concentrations du cuivre et du fer augmentent conjointement dans la fraction colloïdale du fumeur Cypress. Cependant ce n'est pas le cas pour l'ensemble des sites. La présence de ces deux métaux dans les colloïdes pourrait donc être liée sur Cypress. Les travaux de German *et al.* (1991) ont souligné l'affinité du cuivre pour les oxyhydroxydes de fer. Cette observation et les tendances apparaissant dans nos résultats permettent de supposer

que les colloïdes correspondants sur Cypress pourraient être des oxyhydroxydes de fer enrichis en cuivre.

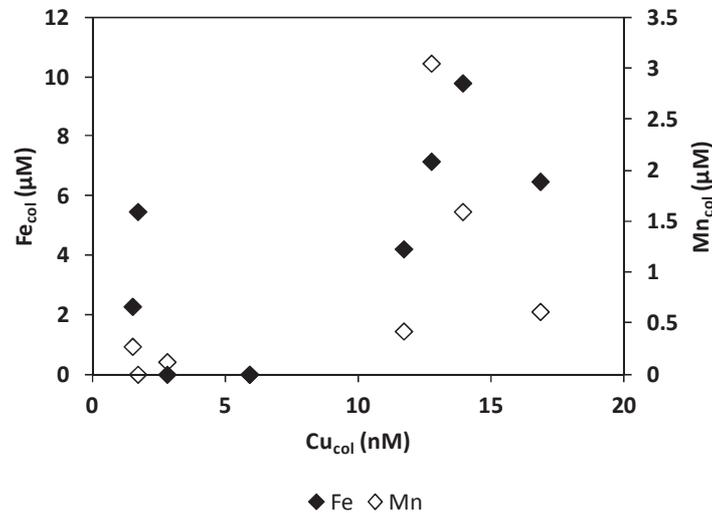


Figure V-17. Comparaison des teneurs en cuivre, en fer et en manganèse de la fraction colloïdale sur le fumeur Cypress.

Les concentrations du cuivre colloïdal augmentent également conjointement avec celles du manganèse colloïdal dans le fumeur Cypress (figure V-17). Comme pour le fer, ces résultats suggèrent une association du cuivre avec des oxydes de manganèse colloïdaux.

Les concentrations en cuivre et en sulfures contenues dans la fraction colloïdale sont comparées dans la figure V-18. Elles montrent que les deux éléments suivent les mêmes tendances dans les colloïdes des fumeurs Aisics et Tour Eiffel. Ces résultats indiquent que la présence de cuivre et de sulfures est liée dans la fraction colloïdale. Dans le tableau de classification des colloïdes (figure V-15), cette observation indique que les colloïdes associés pourraient être constitués de sulfures de cuivre, fer et manganèse.

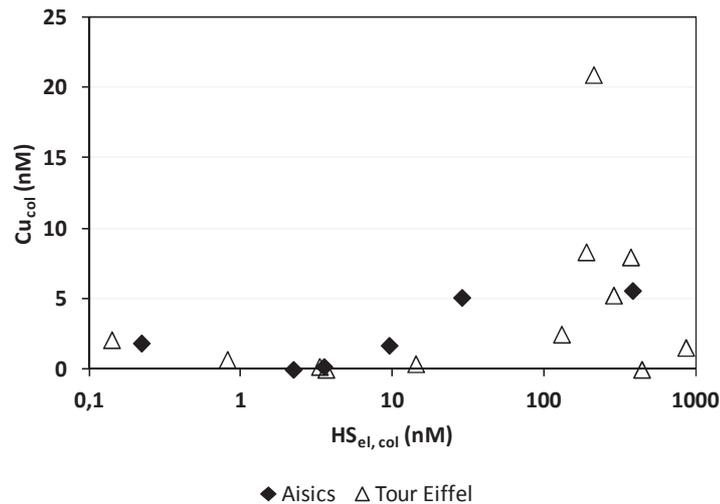


Figure V-18. Comparaison des teneurs en cuivre et en sulfure électroactif de la fraction colloïdale. Du fait de leur variabilité importante, les concentrations en sulfures sont présentées sur une échelle logarithmique.

Les résultats précédents permettent de tenter de caractériser les colloïdes sur certains sites de cette étude. Cette composition est présentée dans le tableau V-4 ci-dessous. Les colloïdes ne semblent pas être dominés que par des colloïdes de nature organique. Aisics et Tour Eiffel forment tous deux des colloïdes de type sulfures de cuivre. Sur Cypress, des colloïdes de cuivre associés à des oxyhydroxydes de fer et de manganèse peuvent être formés.

Tableau V-4. Composition possible des colloïdes majeurs de cette étude.

Fumeur	Colloïdes organiques	Cuivre associé à des oxyhydroxydes de fer	Cuivre associé à des oxydes de manganèse	Sulfures de cuivre
Aisics	✓			✓✓
Cypress	✓	✓✓	✓✓	
Tour Eiffel	✓			✓✓
Tour Eiffel petit diffuseur	✓			
Y3	✓			

## IV. Spéciation chimique du cuivre

### IV.1 Cuivre électroactif

Les titrations effectuées selon des méthodes telles que la chronopotentiométrie de redissolution (SCP) permettent d'accéder aux concentrations en cuivre électroactif présent dans la fraction dissoute. Effectuer cette titration dans un échantillon non traité (en particulier, dans un échantillon qui n'a pas subi d'acidification) permet d'accéder à la concentration en cuivre électroactif présent dans le milieu naturel. Les formes électroactives du cuivre sont labiles dans le milieu ; de ce fait, elles pourraient être particulièrement biodisponibles pour les organismes (*Sander et Koschinsky, 2011*).

Les teneurs en cuivre électroactif n'ont jamais été mesurées auparavant en milieu hydrothermal. Elles varient de  $< 0,2$  nM à 595 nM dans les sources chaudes du bassin de Guaymas. Sur le site de Lucky Strike, elles varient de  $< 0,2$  nM à 65 nM. Le cuivre électroactif semble donc présent en quantités plus importantes dans le bassin de Guaymas que sur le site Lucky Strike.

Indépendamment du site étudié, ces résultats montrent souvent l'absence de cuivre électroactif dans le milieu. C'est le cas de 75% des échantillons des sources chaudes du bassin de Guaymas et de 64% dans les sources du site Lucky Strike.

Les résultats obtenus sur le site de Lucky Strike montrent que, pour tous les fumeurs échantillonnés, les concentrations en cuivre électroactif sont inférieures à la limite de détection de la méthode jusqu'à 44 mM Mg (figure V-19). Au-delà de ce degré de dilution, dans la zone de transition oxiq-anoxique (39–52 mM Mg), le cuivre électroactif peut représenter 100% du cuivre contenu dans la fraction dissoute. Les dilutions les plus importantes (53–55 mM Mg) présentent de nouveau des valeurs non détectables. La zone du gradient 44–53 mM Mg semble donc favorable à l'existence de cuivre électroactif. Sur le site de Guaymas, aucune tendance claire n'a été mise en évidence. Le degré de dilution semble y avoir peu d'influence sur la quantité de cuivre électroactif présente.

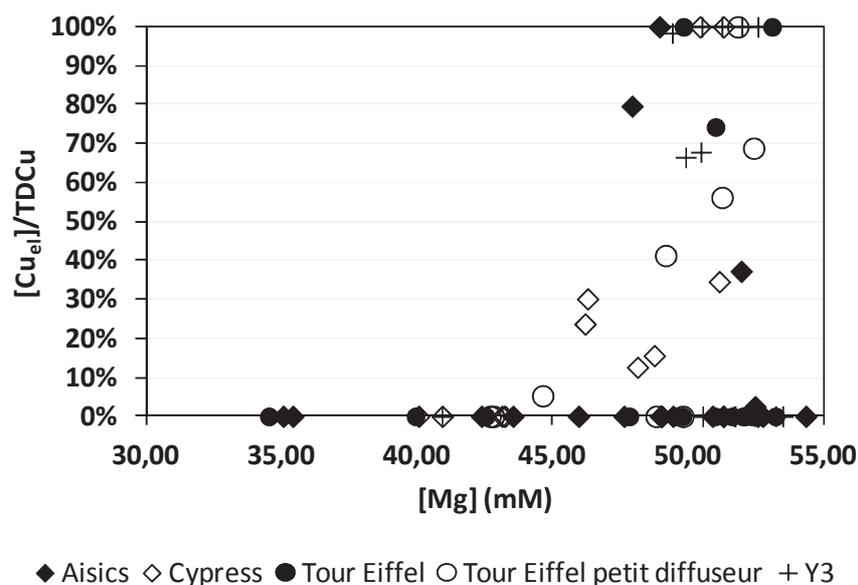


Figure V-19. Evolution du ratio  $Cu_{el} : TDCu$  lors de la dilution du fluide hydrothermal par l'eau de mer

## IV.2 Capacité complexante

La capacité complexante du milieu envers le cuivre représente sa capacité à complexer le métal. Elle est d'autant plus élevée que la quantité de ligands du cuivre est importante dans le milieu.

Nous avons vu précédemment que dans un nombre important d'échantillons les mesures du cuivre électroactif étaient inférieures à la limite de détection de la méthode. Ces valeurs inférieures à la limite de détection ne signifient pas que le cuivre est absent du milieu, mais qu'il n'est pas présent sous une forme électroactive. Elles indiquent que la concentration en ligands du milieu excède la teneur en cuivre dissous disponible.

Lors de l'analyse du cuivre, la méthode des ajouts dosés est utilisée. Lorsque des ligands du cuivre sont présents en excès dans le milieu, les premiers ajouts ne font pas apparaître de pic sur le potentiogramme. Ce n'est qu'après avoir introduit une certaine quantité de cuivre qu'un signal apparaît. Cette quantité introduite représente la quantité de ligands qui peut se lier avec le cuivre.

La figure V-20 montre le comportement du cuivre électroactif et des capacités complexantes sur les sites Guaymas et Lucky Strike lors de la dilution du fluide hydrothermal

par l'eau de mer. Lorsque le métal électroactif est en excès, sa concentration est représentée au-dessus de l'axe des abscisses. Lorsque les ligands sont en excès par rapport au cuivre, les apports en cuivre que le milieu peut recevoir seront complexés jusqu'à saturation des ligands disponibles. La concentration en cuivre à apporter pour complexer tous les ligands est représentée par les valeurs en-dessous de l'axe des abscisses.

Les concentrations en cuivre électroactif sont différentes sur les deux champs. Sur Lucky Strike, sa concentration ne dépasse pas 65 nM, tandis qu'à Guaymas elle peut atteindre jusqu'à 595 nM. Ces observations ne correspondent pas à ce qu'on devrait observer dans le cadre d'une simple dilution. En effet, le fluide pur contient plus de cuivre à Lucky Strike qu'à Guaymas : respectivement  $< 2\text{--}30 \mu\text{M}$  (Douville *et al.*, 2002) contre  $< 0,02\text{--}1,1 \mu\text{M}$  (Von Damm *et al.*, 1998). Cela indique que, pour un même degré de dilution, c'est la spéciation du cuivre qui est à l'origine des différences dans ses concentrations électroactives. La capacité complexante à Lucky Strike est plus importante que dans le bassin de Guaymas ; le milieu contient donc d'avantage de ligands pouvant complexer le cuivre, ce qui pourrait être lié aux différences de composition observées entre les sites.

Les sites ne diffèrent pas seulement dans leurs teneurs en cuivre électroactif et leur capacité complexante, mais également dans le comportement de ces deux paramètres. Dans le bassin de Guaymas et le site Y3 de Lucky Strike, la capacité complexante et les teneurs en cuivre électroactif varient peu au cours de la dilution des fluides des fumeurs. Les sédiments et les monts abritant des sources hydrothermales diffuses et recouverts de tapis microbiens ne montrent jamais la présence de formes électroactives du cuivre ; ce sont au contraire des milieux complexants (sites Megamat et Mat Mound sur la figure V-20 a). Les autres sites du bassin de Guaymas ne montrent pas de tendance claire. Sur Lucky Strike, ces caractéristiques diffèrent selon le degré de dilution auquel se trouve le fluide (figure V-20 b et c). Le milieu présente les capacités complexantes les plus importantes dans les faibles dilutions du fluide hydrothermal, près de la source. Le fluide perd sa capacité complexante au fur et à mesure qu'il est dilué par l'eau de mer. Cette tendance est accentuée sur Cypress et le petit diffuseur de Tour Eiffel (figure V-20 c). Au-delà de 52 mM Mg, dans la zone oxisque, la majorité des valeurs sont nulles ou positives, ce qui indique la présence de cuivre électroactif dans le milieu. Dans la zone anoxique, la présence de nombreux ligands formant des complexes stables avec le cuivre semble dominer la spéciation.

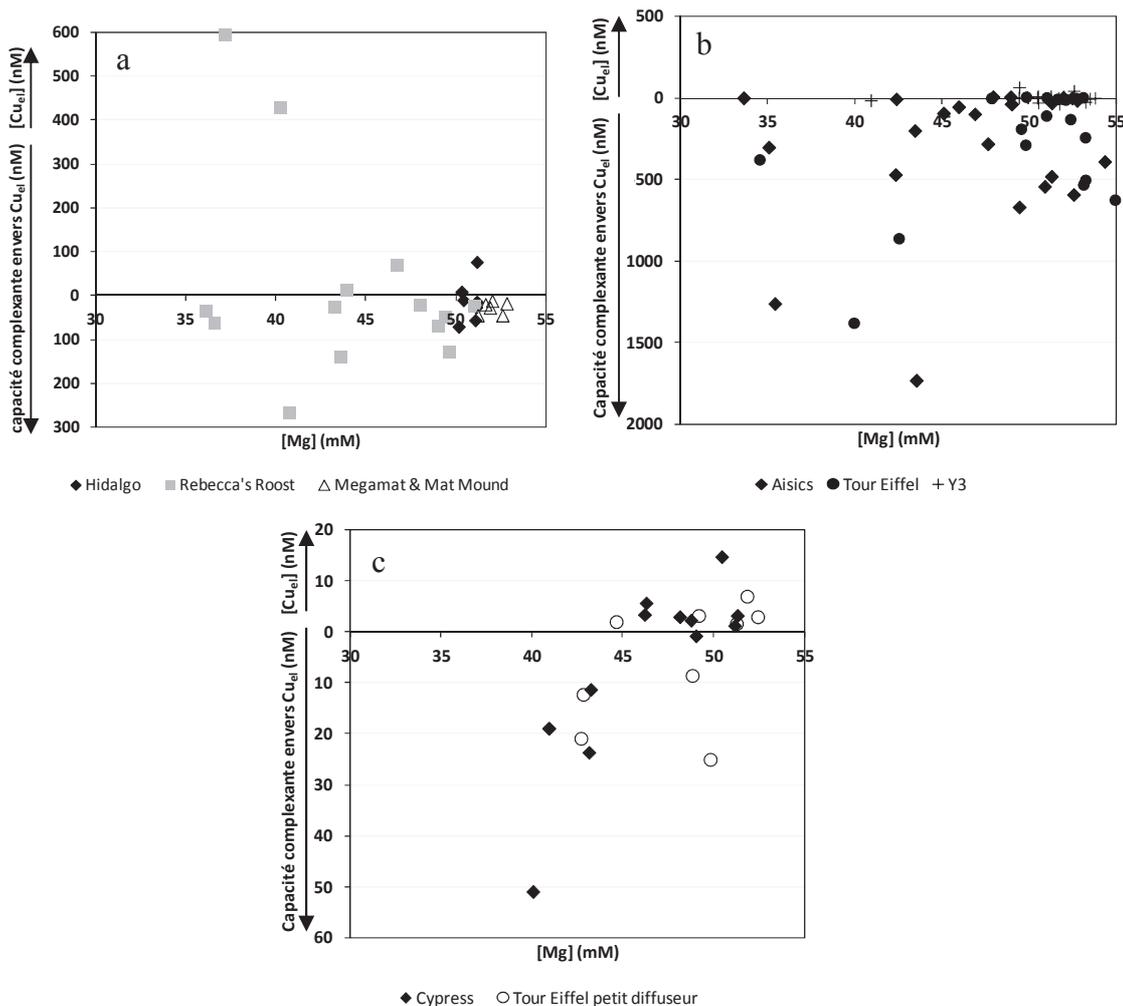


Figure V-20. Diagramme de mélange du cuivre électroactif (en positif) ou, à défaut, de la capacité complexante du milieu envers le cuivre électroactif (en négatif) sur différents sites du bassin de Guaymas (a) et du champ hydrothermal Lucky Strike (b et c).

### IV.3 Cuivre complexé

L'analyse du cuivre à pH naturel permet d'accéder à la teneur en cuivre électroactif disponible dans le milieu. En comparaison, la même analyse réalisée après acidification d'un échantillon donne systématiquement des résultats supérieurs ou égaux. L'acidification permettrait de libérer une partie du cuivre engagé dans des formes complexées. Certains complexes, en particulier organiques, sont très stables et l'acidification par l'acide chlorhydrique ne les dissocie pas. Une meilleure évaluation des quantités de cuivre complexé serait obtenue en irradiant les échantillons préalablement acidifiés. Cependant de nombreux échantillons ont réagi à la minéralisation UV en milieu chlorhydrique par l'apparition de

colorations orangées ou jaunes et la formation de précipités. Ces phénomènes n'ayant pas été identifiés, la minéralisation UV n'a pas été utilisée. Ce qui sera désigné dans ce chapitre par « cuivre complexé » fait référence aux complexes dissociables par une acidification à pH = 2 (acide chlorhydrique). Il correspond, pour chaque échantillon, à la différence entre la mesure du cuivre électroactif à pH 2 et à pH naturel, et ne remet pas en cause l'existence potentielle de complexes organiques très stables du cuivre.

Les concentrations en complexes du cuivre varient de < 0,2 nM à 36,6 nM dans le bassin de Guaymas. Leur concentration peut être deux fois plus élevée dans le champ hydrothermal Lucky Strike, où elle varie de < 0,2 nM à 61,3 nM.

Le ratio cuivre complexé / cuivre total permet de suivre l'évolution de la complexation du cuivre lors du mélange du fluide hydrothermal avec l'eau de mer.

La figure V-21 (a et b) présente le diagramme de mélange du ratio cuivre complexé / cuivre total dissous dans les sources chaudes du bassin de Guaymas et sur les fumeurs du site hydrothermal Lucky Strike. Dans le bassin de Guaymas, le cuivre complexé représente généralement 100% du cuivre total dissous quel que soit le degré de dilution. Dans six cas, le cuivre réellement dissous prédomine, mais étant répartis tout au long du gradient de dilution, les conditions physicochimiques considérées ne permettent pas de conclure sur la nature de ces particularités.

Dans le champ hydrothermal Lucky Strike, l'évolution du ratio est très différente. Lors de la dilution du fluide hydrothermal, le pourcentage de cuivre complexé est important dans la zone anoxique : il représente 100% du cuivre total dissous jusqu'à  $\approx 45$  mM Mg. Quand la dilution du fluide hydrothermal augmente, deux comportements majeurs se distinguent selon les fumeurs. Sur Cypress, le petit diffuseur de Tour Eiffel et Y3, la teneur en complexes diminue généralement, jusqu'à représenter une part négligeable du cuivre total dissous. En revanche, sur les fumeurs Aisics et Tour Eiffel, la majeure partie du cuivre reste stabilisée sous forme de complexes même aux dilutions les plus élevées. Ce même comportement a été observé par Sarradin *et al.* (2009) sur le fumeur Tour Eiffel. En séparant le cuivre par extraction sur des colonnes C<sub>18</sub>, leurs résultats ont montré que plus de 96% du cuivre dissous est présent sous forme de complexes hydrophiles. Ces complexes peuvent être organiques ou inorganiques. La formation de complexes du cuivre au cours du mélange et leur dissociation éventuelle pourraient s'expliquer par la stabilité des complexes formés. Vazquez *et al.* (1989) ont étudié la stabilité du complexe CuHS<sup>+</sup>, qui serait le principal complexe formé ici. Ils ont

montré que ce complexe avait un taux d'oxydation supérieur à celui des sulfures libres. Ces complexes pourraient subir une oxydation au contact de l'oxygène de l'eau de mer. Lors de cette oxydation, le cuivre serait dissocié du complexe  $\text{CuHS}^+$ . Ce phénomène se traduit par une élimination du cuivre de la fraction complexée et pourrait être lié à la diminution de la teneur en complexes du cuivre observée sur Cypress, le petit diffuseur de Tour Eiffel et Y3.

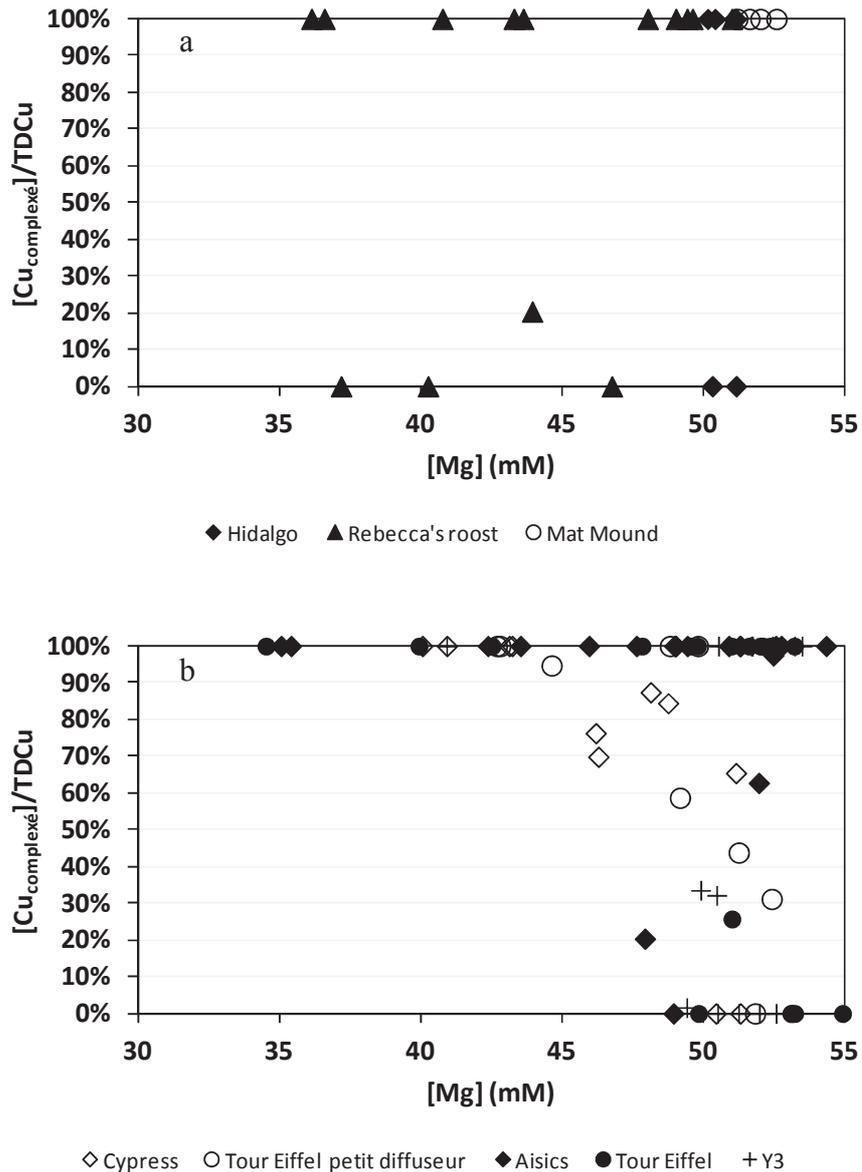


Figure V-21. Evolution du ratio cuivre complexé/cuivre total dissous dans les sources chaudes du bassin de Guaymas (a) et les fumeurs du champ hydrothermal Lucky Strike (b).

Etant donnée la forte affinité du cuivre pour la matière organique et certains ligands inorganiques tels que les chlorures et les sulfures, les transferts observés entre le compartiment colloïdal et les autres au cours de la dilution sont probablement liés à l'abondance, à la nature et au pouvoir complexant des différents ligands organiques et inorganiques intervenant dans la complexation du métal. Les techniques électrochimiques ne nous permettent pas de statuer sur la composition exacte des complexes, mais certains éléments peuvent nous permettre d'évaluer la présence et le comportement des ligands du cuivre dans le gradient de dilution du fluide hydrothermal.

Dans l'eau de mer, la complexation par la matière organique domine la spéciation chimique des métaux tels que le cuivre, le zinc, le cobalt et le fer (*Ellwood et van den Berg, 2001 ; Gledhill et van den Berg, 1994 ; Moffett, 1995 ; Saito et Moffett, 2001 ; van den Berg et al., 1987*). Certains ligands forts ont été caractérisés, par exemple la protéine glutathione (*Le Gall et van den Berg, 1998*), des espèces soufrées (*Rozan et al., 2000*) et des thiols (*Leal et van den Berg, 1998*). La stabilité spécifique des complexes de type thiols avec le cuivre(I) (*Leal et van den Berg, 1998 ; Laglera et van den Berg, 2003*) en fait une espèce potentiellement importante dans la complexation du cuivre. Les acides humiques et fulviques peuvent également constituer des ligands formant des complexes assez stables avec le cuivre (*Kogut et Voelker, 2001 ; Xue et Sigg, 1999*).

Sander *et al.* (2007) ont mesuré la capacité complexante dans des échantillons de fluide hydrothermal, avant et après élimination des sulfures inorganiques par acidification. En utilisant l'équilibre de compétition de ligand et la voltammétrie de redissolution cathodique (CLE-CSV), ces auteurs ont montré que les concentrations en ligands organiques pouvaient être élevées en milieu hydrothermal ( $> 4 \mu\text{M}$ ) et qu'ils formaient des complexes particulièrement stables avec le cuivre ( $\log K_{\text{CuL}}=12,48-13,46$ ). Cette stabilité pourrait expliquer la prédominance des formes complexées observée dans le bassin de Guaymas, riche en matière organique, au cours de la dilution du fluide hydrothermal. Les caractéristiques physicochimiques étudiées ne permettent pas d'expliquer la stabilité des complexes formés sur Aisics et Cypress.

### IV.3.1 Les ligands inorganiques

Les chlorures et les sulfures sont présumés être les principaux ligands gouvernant le transport du cuivre dans les fluides hydrothermaux (*e.g. Mountain et Seward, 1999, 2003*). Mountain et Seward (2003) ont déterminé expérimentalement les constantes de formation des complexes du cuivre avec les ligands chlorures et les sulfures à des températures de 35–95°C. En les extrapolant à 350°C, ils ont montré que la stabilité des complexes cuivre-chlorures diminue par rapport à celle des complexes cuivre-sulfures lorsque la température diminue. Leurs travaux ont montré que les complexes  $[\text{Cl-Cu-Cl}]^-$  et  $[\text{H}_2\text{O-Cu-Cl}]^0$  pouvaient dominer la complexation et le transport du cuivre dans la phase liquide à haute température, avant l'expulsion du fluide, mais qu'à la sortie de la cheminée, les complexes soufrés devenaient prédominants.

D'autres ligands sont impliqués dans la complexation du cuivre. C'est notamment le cas des ligands soufrés  $\text{HS}^-$ . Ils complexent les ions  $\text{Cu}^{2+}$  libres pour former des sulfures métalliques.

Dans notre travail, les formes électroactives du cuivre ne coexistent jamais avec les sulfures électroactifs (figure V-22). Toutes les mesures positives de cuivre électroactif sont associées à des teneurs en sulfures non détectables, et vice-versa. L'absence de formes électroactives du cuivre en présence de sulfures peut s'expliquer par le pouvoir complexant important des ligands  $\text{HS}^-$ , qui complexeraient l'intégralité des ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  tant qu'ils sont en excès.



le cuivre serait présent sous forme Cu(I) dans les complexes soufrés. La spéciation serait dominée par des espèces  $\text{CuHS}^+$ . La possibilité de la formation d'espèces  $\text{Cu}(\text{HS}_2)^0$  à des concentrations en sulfures plus abondantes n'est pas exclue. D'après ces auteurs, la grande stabilité des complexes cuivre-soufre fait que les sulfures contrôleraient la spéciation du cuivre, et le cuivre celle du soufre.

Dans les fumeurs hydrothermaux basés sur un substrat basaltique type, le fluide pur est pauvre en matière organique (*Von Damm, 1995 ; Lang et al., 2006*). Les composés organiques complexant le cuivre en milieu hydrothermal peuvent être produits dans les panaches hydrothermaux (*Winn et al., 1986 ; Roth et Dymond, 1989 ; McCollom, 2000 ; Lam et al., 2004 ; Lang et al., 2006*), mais ne peuvent constituer la source principale de matière organique. En effet, les températures élevées typiquement associées aux fumeurs font attendre une dégradation thermique de la matière organique (*Bennett et al., 2011*). A titre d'exemple, les mesures effectuées par *Lang et al. (2006)* sur des sources hydrothermales de la dorsale Juan de Fuca ont établi des concentrations moyennes en carbone organique dissous de 15 à 17  $\mu\text{M}$ . La concentration du fluide pur en carbone organique dissous est inférieure à la plupart des résultats de notre étude : la moyenne de nos résultats est de 260  $\mu\text{M}$  à Guaymas et 190  $\mu\text{M}$  à Lucky Strike. Le fluide pur ne peut donc pas constituer la source principale du carbone organique dissous présent dans le milieu.

La matière organique présente dans le milieu est issue en partie de l'eau de mer environnante, mais provient surtout de l'entraînement de flux hydrothermaux diffus et de produits de la chimiosynthèse présente sur les parois des cheminées (*Cowen et al., 1986 ; Winn et al., 1986 ; Karl et al., 1988 ; Lang et al., 2006 ; Bailly-Bechet et al., 2008 ; Bennet et al., 2011 ; Sander et Koschinski, 2011*). Les eaux proches de ces flux diffus sont connues pour leurs concentrations élevées en carbone organique dissous et particulaire (*Rau et Hedges, 1979 ; Karl et al., 1980 ; Comita et al., 1984 ; Lang et al., 2006*). *Lang et al. (2006)* ont conclu que la présence de ces concentrations élevées dans les flux diffus (53–71  $\mu\text{M}$  relevés par *Bennett et al. (2011)*) étaient le résultat d'une activité microbienne élevée. L'énergie produite par l'oxydation des espèces soufrées et du dihydrogène soutient cette activité (*McCollom et Shock, 1997 ; Sarradin et al., 1999*).

De plus, le bassin de Guaymas est un milieu où la sédimentation est importante. Cette particularité assure la présence de matière organique supplémentaire en quantités importantes autour des cheminées hydrothermales. Elle peut expliquer la différence de concentrations

entre le carbone organique dissous mesuré à Guaymas et à Lucky Strike. La présence de matière organique peut conférer au milieu un pouvoir complexant important envers le cuivre.

Le rôle des composés organiques a récemment été reconnu dans les fluides hydrothermaux. Sander *et al.* (2007) ont montré que des composés organiques se lient aux métaux, dont le cuivre, et les stabilisent en phase dissoute. Les travaux de Sands *et al.* (2012) sur des sources hydrothermales de l'Océan Indien ont montré des concentrations importantes en cuivre dissous dans une partie du panache restée proche de la source après son émission. Ces auteurs suggèrent que, dans cette partie du gradient, la complexation organique protégerait environ 33% du cuivre total contre la précipitation (en particulier la précipitation sous forme de sulfures polymétalliques).

Ces études démontrent la présence de complexes organiques du cuivre très stables dans les panaches hydrothermaux. De tels complexes étaient déjà connus pour dominer la spéciation du cuivre dans le milieu marin (Moffett *et Dupont*, 2007) ; leur rôle semble également important en milieu hydrothermal.

En considérant la présence simultanée de soufre et d'activité biologique en milieu hydrothermal, la présence et le rôle de thiols dans la spéciation du cuivre ont récemment été envisagées en milieu hydrothermal (Sander *et al.*, 2011). L'existence de thiols complexant le cuivre est avérée en milieu marin (Dupont *et al.*, 2006). Les teneurs en thiols potentiellement présentes en milieu hydrothermal pourraient être suffisamment importantes pour les rendre partiellement responsables de la complexation du cuivre (Schulte *et Rogers*, 2004 ; Sander *et al.*, 2011 ; Pernet-Coudrier *et al.*, 2013).

Al Farawati *et van den Berg* (1999) ont expérimentalement déterminé les constantes de stabilité des différents complexes du cuivre se formant dans l'eau de mer contenant des ligands sulfures et des ligands organiques. A partir de ces constantes, leurs résultats ont montré qu'en présence de matière organique complexante (44 nM), les complexes cuivre-matière organique dominant pour les concentrations en sulfures inférieures à 1 nM. A des concentrations en sulfures plus importantes, les complexes monobisulfures  $\text{CuHS}^+$ , puis les complexes dibisulfures  $\text{Cu}(\text{HS})_2^0$  constituent les espèces prédominantes.

Nous ne disposons pas des concentrations en matière organique complexante présentes dans nos échantillons. Une partie est contenue dans les complexes du cuivre, et l'excès est évalué par mesure de la capacité complexante. Les teneurs en cuivre complexé varient de

< 0,2 à 61,3 nM, tandis que les capacités complexantes sont généralement inférieures à 500 nM. Ces valeurs tiennent compte de la concentration en ligands organiques et inorganiques du cuivre ; la concentration en ligands organiques en est par conséquent toujours inférieure ou égale. Cette valeur est comparable à celles déterminées par Sander *et al.* (2007) dans des fumeurs noirs de l'Océan Pacifique : <1–100 nM. Les teneurs en sulfures électroactifs rencontrés sont comprises entre < 0,03 et 63 μM (soit  $\log[\text{HS}^-] = < -7,3$  à  $-4,2$ ).

A partir de ces valeurs, un diagramme de prédominance des différentes formes du cuivre peut être calculé (figure V-23). Le diagramme montre que dans ces conditions, les formes complexées organiques dominent la spéciation du cuivre dissous dans la zone oxygène, la moins riche en sulfures électroactifs ( $\log[\text{HS}^-] = -7,3$  à  $-7,0$ ). Cette forme coexiste avec la forme  $\text{CuHS}^+$ , qui prend une part plus importante dans la spéciation du cuivre lorsque les concentrations en sulfures augmentent, jusqu'à atteindre un maximum de 24,7% pour  $\log[\text{HS}^-] = -7,0$ . Dans la zone anoxique, contenant les concentrations les plus élevées en sulfures électroactifs ( $\log[\text{HS}^-] > -7,0$ ), la forme  $\text{Cu}(\text{HS})_2^0$  devient la forme prédominante. Ces résultats montrent qu'un changement important des formes du cuivre peut être attendu dans la zone de transition oxygène-anoxique. De plus, le cuivre peut être présent dans les dilutions maximales du fluide, stabilisé sous forme de complexes organiques et inorganiques  $\text{CuHS}^+$ .

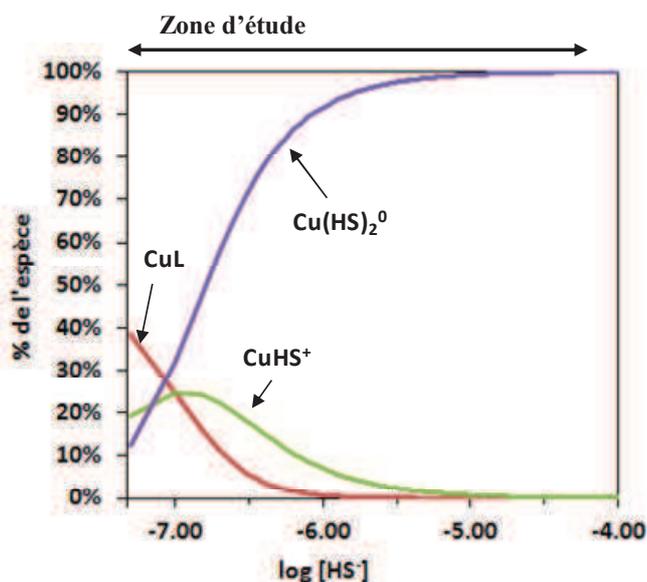


Figure V-23. Diagramme de prédominance des complexes du cuivre en fonction de  $\log([\text{HS}^-])$ . La concentration en ligands organiques  $L = 4 \mu\text{M}$  et  $\log K_{\text{CuL}} = 12,97$  (d'après Sander *et al.*, 2007).  $\log K_{\text{CuHS}^+} = 12,9$  (Al Farawati *et al.*, 1999) et  $\log K_{\text{Cu}(\text{HS})_2^0} = 13$ .

## V. Conclusion

Nos résultats ont montré que le cuivre n'avait pas un comportement conservatif lors de la dilution du fluide hydrothermal par l'eau de mer, et que la spéciation du cuivre varie au cours du mélange.

La spéciation physique du cuivre montre qu'à la sortie de la cheminée hydrothermale, dans la zone anoxique, la fraction particulaire constitue la fraction majoritaire (> 90% du cuivre total). Dans la zone oxiq, une redissolution oxydative se produit : la fraction particulaire ne représente plus que 10% du cuivre total et la spéciation du cuivre est dominée par les phases dissoutes. La redissolution oxydative se fait plutôt à la faveur de la fraction colloïdale dans la zone de transition oxiq-anoxique, puis à la faveur de la fraction réellement dissoute dans la zone oxiq. Les colloïdes formés peuvent être de nature organique (tous les fumeurs) ou de nature inorganique. Dans les zones où du carbone organique dissous est présent (100–300  $\mu\text{M}$ ), des colloïdes organiques du cuivre peuvent se former. Dans le cas des colloïdes inorganiques, selon les fumeurs, les colloïdes peuvent être composés de cuivre associé à des oxyhydroxydes de fer et de manganèse (Cypress) ou des sulfures de cuivre (Aisics, Tour Eiffel).

La spéciation chimique du cuivre montre, et ce pour la première fois, que la majorité du cuivre dissous n'est pas électroactive mais présente sous forme de complexes. L'étude de la capacité complexante du milieu envers le cuivre a montré que le milieu est globalement plus complexant à Lucky Strike qu'à Guaymas ; il contient donc d'avantage de ligands pouvant complexer le cuivre. A l'échelle d'un fumeur, le milieu est plus complexant dans la zone anoxique, près de la source. D'après les conditions chimiques du milieu, la spéciation semble dominée par le complexe  $\text{Cu}(\text{HS})_2^0$ . Dans la zone oxiq, le pouvoir complexant du milieu est amoindri et une présence importante de cuivre électroactif est parfois observée. Une partie du cuivre demeure stabilisée sous forme complexée, majoritairement dans le cas des fumeurs Aisics et Tour Eiffel. Les conditions chimiques présentes suggèrent qu'il s'agit de complexes organiques et inorganiques  $\text{CuHS}^+$ . Des complexes moins stables dans ces conditions, tels  $\text{Cu}(\text{HS})_2^0$ , sont redissous par oxydation (Cypress, petit diffuseur de Tour Eiffel et Y3).



# Chapitre VI : Spéciation du cuivre dans les suintements froids et les sources hydrothermales du bassin de Guaymas

---



### **Préambule :**

Grâce aux outils analytiques mis en place, une approche différente de la spéciation du cuivre a pu être réalisée. Cette approche est basée sur la mesure de la capacité complexante du milieu, par laquelle la présence de ligands complexant le cuivre peut être détectée et quantifiée, et l'utilisation de la pseudopolarographie, qui met en évidence les complexes du cuivre déjà formés. La pseudopolarographie permet également de distinguer différents groupes de complexes en fonction de leurs propriétés électrochimiques. Ces outils ont permis d'étudier et de comparer la spéciation du cuivre dans les suintements froids et les sources chaudes qui coexistent dans le bassin de Guaymas. Cette étude a fait l'objet d'un article soumis dans la revue *Environmental Science and Technology*. Un résumé en français est présenté ci-dessous suivi de la publication.

### **Résumé :**

Dans cette étude, la spéciation du cuivre a été étudiée dans les eaux profondes du bassin de Guaymas influencées par des suintements froids et des apports hydrothermaux. Ce travail a combiné des mesures électrochimiques par redissolution à une microélectrode d'or vibrante (VGME), la pseudopolarographie, la méthode des ajouts dosés afin de déterminer la capacité complexante du milieu envers le cuivre et la mesure du cuivre dissous. Sur les sites de suintements froids, les concentrations en cuivre dissous (3–20 nM) n'excèdent que de peu celles des eaux profondes habituellement rencontrées, mais la spéciation du métal est sévèrement altérée, particulièrement sur les sites fortement enrichis en DOC, dans lesquels le cuivre apparaît comme étant exclusivement associé à des ligands forts. Sur les sites hydrothermaux, les teneurs en cuivre dissous varient de 3 à 90 nM. Les eaux dans lesquelles les apports hydrothermaux sont faibles montrent une vague labile limitée, tandis que les échantillons prélevés dans des eaux fortement impactées par l'hydrothermalisme (> 10%) sont caractérisées par des vagues labiles élevées. Dans la zone de mélange entre ces deux types d'eaux, où l'apport hydrothermal est plus faible (4–7%) et où des anomalies positives dans la capacité complexante du milieu envers le cuivre et la teneur en DOC résultent probablement de flux diffus provenant du milieu benthique, une complexation plus importante du cuivre est observée. Les ligands potentiellement impliqués dans cette complexation (sulfures, substances humiques, thiols, glutathione) sont discutés.



# Copper speciation in cold seep and hydrothermal systems of the Guaymas Basin (Gulf of California).

*Matthieu Waeles,<sup>\*†</sup> Pierre-Marie Sarradin,<sup>‡</sup> Virginie Aumond,<sup>†</sup> Pascal Salaün,<sup>§</sup> Benoit Pernet-Coudrier,<sup>†</sup> Cécile Cathalot,<sup>‡</sup> and Ricardo D. Riso<sup>†</sup>*

<sup>†</sup>Université de Bretagne Occidentale, IUEM, Lemar UMR CNRS 6539, F-29280 Plouzané, France

<sup>‡</sup>Ifremer, Institut Carnot Edrome, EEP, Technopôle Brest-Iroise, Plouzané, France

<sup>§</sup>Ocean Sciences, School of Environmental Sciences, University of Liverpool, Liverpool L69 3GP, UK



Keywords: Copper, speciation, hydrothermal, cold seeps, Guaymas Basin

## Abstract

We looked at the copper speciation in deep waters of the Guaymas Basin influenced by cold seeps and hydrothermal inputs. This was performed by using a combination of electrochemical stripping measurements at the vibrating gold microwire electrode (VGME) including pseudopolarography (PP), Cu titrations for determining copper complexing capacities (CCCu) and measurement of dissolved Cu (DCu). At cold seep sites, DCu concentrations (range 3-20 nM) only slightly exceeded those of background seawater but the metal speciation was severely altered, particularly at sites strongly enriched in DOC where Cu appeared exclusively associated with strong ligands. At hydrothermal sites, DCu varied from 3 to 90 nM. Waters with very low hydrothermal influence displayed essentially a labile and limited wave whereas samples with an important contribution of the hydrothermal fluid (>10%) were characterized by elevated labile waves. Between these two end-members, at few percents of hydrothermal influence (~4-7%) and where important DOC and CCCu anomalies were observed probably resulting from benthic diffusive flows, a stronger Cu complexation was observed. The ligands possibly involved in that complexation (sulfide, humics, thiols, glutathione) are discussed further to their analysis.

## 1. Introduction

The chemistry of deep-sea hydrothermal and cold-seep environments, resulting from the mixing and reactions occurring between reduced fluids and oxic seawater, is a key factor in controlling microbial and faunal communities.<sup>1,2</sup> While fluids are strongly enriched with heavy metals, hydrogen sulfide, methane or other inorganic substances, the ecosystem in a vicinity of a vent or in a seep sediment is still thriving with chemosynthetic organisms that have developed various ways of fulfilling their energy requirement through the oxidation of inorganic molecules. For instance, vestimentiferan worms, such as hot vent *Riftia pachyptila* or its seep clade lamellibrachiidae, extract hydrogen sulfide and oxygen in order to satisfy the energetic demand of their symbiots.<sup>3</sup> In cold seeps, various anaerobic methane-oxidizing bacteria form a consortium with sulfate-reducing bacteria.<sup>4,5</sup>

Important efforts have been devoted to understand the physico-chemical conditions occurring at proximity of a vent and within the plume. Chemical parameters such as pH,<sup>6</sup> total Mn,<sup>7</sup> total Fe,<sup>8</sup> total sulfide,<sup>9</sup> or sulfide/iron speciation<sup>10,11</sup> have been measured. However, there is no instrumentation able to examine toxic metals such as Cu, Zn, Cd or Pb. Indeed, this examination could not be based only on 'total' concentration but need to provide information about speciation on which toxicity (or bioavailability) is dependant with the requirement of measurements being performed at the time scale of submersible deployments. Among these metals, a particular attention has been recently paid to Cu in hydrothermal systems.<sup>12-14</sup> We still have a very poor knowledge of the (bio)geological transformation of this element (this being also true for cold seeps) with crucial questions regarding the influence of organic compounds. Indeed, chelation by organic ligands is now recognized as the major factor controlling toxicity/availability and fate of Cu in a wide range of natural waters, including, rivers, coasts or Open Ocean.<sup>13-16</sup> In hydrothermal systems, Cu and other toxic elements can be delivered at levels in the micromolar to high micromolar range,<sup>15,16</sup> resulting in

concentrations close to microbial and faunal communities well above (1 to 3 orders of magnitude) those usually found in aquatic systems.<sup>14,17,18</sup> Such levels would be very toxic to all known organisms if these metals were free or under highly reactive form. Another important question is that of how organic chelation may influence the inputs of trace metals to the Ocean. It is now recognized that the presence of complexing ligands in hydrothermal vents play a major role in preventing iron precipitation,<sup>19-21</sup> leading to hydrothermal activity to be suggested as playing a major role in the ocean inventory of dissolved iron.<sup>22</sup> For copper, such an assertion was also made but it is actually based on the unique and few measurements reported by Sander and co-workers.<sup>12</sup>

Cu speciation in marine systems has been mostly achieved by electrochemical techniques due to their low sensitivity and ability to work in relatively unperturbed sample. Usual methods involve a mercury drop electrode and stripping voltammetry. Speciation parameters, i.e. conditional stability constant and ligand concentrations, are obtained by titrating the sample with increasing amount of copper, either by anodic stripping voltammetry (ASV)<sup>23-25</sup> or by competitive ligand exchange – cathodic stripping voltammetry (CLE-CSV).<sup>26</sup> Titration of the sample with increasing amount of competitive ligand in place of copper was also recently developed and termed as “reversed” titration.<sup>27</sup> An alternative speciation method is pseudopolarography (PP).<sup>28</sup> PP consists in the successive recording of ASV measurements by varying the deposition potential  $E_d$ . A pseudopolarogram (PPm) is constructed by plotting the intensity of the peak (e.g. current) as a function of the deposition potential. The PPm usually consists in a succession of waves. The first wave corresponds to the presence of free copper and labile complexes, i.e. complexes that are fast-dissociating species and potentially bioavailable. The more negative waves are indicative of the presence of inert but electroactive complexes (Cu present in the complex is reduced without prior dissociation). The position of the wave has been shown to be indicative of the thermodynamic stability constant  $K_{\text{therm}}$  of the

complex CuL. The number of waves, magnitude of each wave and position gives thus insights into copper speciation. In contrast to ASV and CLE-CSV titration methods, PP gives a direct account of the speciation of Cu which is originally present in the sample (no additions). Although powerful, the technique has only been used with few groups to: i)- study complexation behaviour of marine exudates obtained under Cu stress of phytoplankton species representative from coastal and open ocean waters;<sup>29</sup> ii)- study the organic complexation of Pb in open ocean;<sup>30</sup> iii)- study the behaviour of reversible to irreversible complexes using small model inorganic and organic ligands;<sup>31,32</sup> iv)- gain insights into the speciation of Pb species in sediment pore water.<sup>33</sup> PP of Cu (together with Zn) at natural levels has only been recently achieved in coastal waters using a gold wire microelectrode.<sup>28</sup> Gold is well suited for Cu detection in seawater because the Cu peak is situated at  $\sim +0.2$  V, well before the gold oxidation wave. Reproducibility and detection limit are improved by using a small vibrating device and adapted voltammetric procedures.

In this study, we examined copper speciation in deep-sea chemosynthetic environments using the vibrating gold microwire electrode (VGME). Three methods were used: 1- pseudopolarography (PP) on unmodified samples; 2-ASV titrations with Cu additions at natural pH; 3-standard additions after acidification (pH 2). Measurements were performed on samples collected from the Guaymas basin, covering a wide range of deep sea hydrothermal and cold seeps environments, with various expressions of emitted fluids and organisms habitats such as vent chimneys, hydrothermal mounds, microbial mats or sediment covered by vesicomidae.

## 2 Material and methods

### 2.1 Study area

The Guaymas basin, at the center of the California Gulf (area  $\sim 10,000$  km<sup>2</sup>, Figure 1), is an active seafloor spreading center with an accretion rate of  $\sim 6$  cm year<sup>-1</sup>.<sup>34</sup> Hydrothermal activity is found at  $\sim 2000$  m depth at the Northern and Southern Throughs. Unlike mature, open ocean hydrothermal areas, this basin is characterized by basaltic magma intruding as sills into a rapidly deposited 300–500 m thick layer of organic-rich sediment through which passes the hydrothermal fluid.<sup>35</sup> This organic-rich sediment (2–4% of organic carbon content) originates from a high primary production at the surface producing a particulate organic carbon flux of  $\sim 2400$  mgC m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup> and a sedimentation rate of 2.7 mm.year<sup>-1</sup>.<sup>36–38</sup> At the Sonora margin, large amounts of deposited organic matter are also found in the sediment. In localized areas, hydrocarbons such as methane originating from the deep burial of organic matter rise in a fluid to the seafloor. In these cold seeps, elevated microbial biomass and various faunal assemblages can be found.<sup>39,4</sup>

### 2.2 Sampling and filtration

The ‘BIG’ campaign (Biodiversity and Interactions at Guaymas, RV L’Atalante, June 2010), aimed at understanding and comparing cold seep and hydrothermal faunal communities as well as their chemical environment. Cu speciation was examined at eight sites where waters are subjected to hydrothermal activity and cold seeps. Table S1 (supporting information) summarizes the characteristics of each site and figure S1 provides some photographs taken during sampling. Water samples were collected using the “PEPITO” sampler implemented on the Nautilie submersible. This sampler qualified up to 6000 m depth was slightly modified from the initial device and used with blood bags or with titanium/PEEK bottles.<sup>40</sup> The manifold is designed to minimize contamination between samples with very low dead volumes. The samples were pumped using a titanium-Tygon inlet associated to the Nautilie

temperature probe. Immediately after the recovery of the ROV, the sampling bags or bottles were carried out to the chemical lab of the oceanographic vessel (clean lab, P 100 000; ISO8). Within 2 hours, all samples were filtered in a clean room through 0.45- $\mu\text{m}$  Millipore® HATF filters and placed in acid cleaned HDPE flasks (Nalgene). A first aliquot was acidified to pH 2 (HCl, suprapur®, Merck) and stored at 4°C until further analysis of dissolved Cu (DCu). Another aliquot, kept at natural pH and immediately frozen (-20°C) with minimum headspace, was used for PP analysis and for Cu titrations. Freezing was done in order to minimize as much as possible any changes in chemical equilibriums and metal speciation between sampling and analysis. However, as underlined by Sander et al.,<sup>12</sup> the inevitable variations in temperature and pressure occurring during the retrieval of samples from depth and subsequent filtration may cause several changes such as degassing, precipitation, or oxidation. Only an in-situ analysis (i.e. directly in the water column) could prevent such potential problems which is however not yet feasible.

Prior to use, all items employed for sampling, filtration and sample storage were washed with ultrapure water (>18 M $\Omega$ ) from a Milli-Q Element system (Millipore, Billerica, MA, USA), then and for at least 72 h with diluted hydrochloric acid (pH 2) and finally rinsed several times with ultrapure water. All sample preparation and electrochemical analyses were carried out in a class-100 laminar flow hood.

### 2.3 Instrumentation

Two types of voltammetric instrumentation were used.

- A Palmsens potentiostat (Palmsens BV, Netherlands), processed with the RS 1101 software, was used for PP experiments.
- A 663 VA electrode stand from Metrohm, Switzerland, interfaced to a computer controlled potentiostat  $\mu\text{Autolab-III}$  (Eco Chemie, The Netherlands) and for which data were

processed with the GPES 4.9 software. This system was used for the determination of DCu and free sulfide as well as for Cu titrations.

For each electrochemical devices, 25 mL three-electrode cell was used containing the working electrode (WE), a counter electrode consisting of a 200  $\mu\text{m}$  iridium wire (from Goodfellow, UK), heat-sealed in a propylene pipette tip, 3 mm protruding; and a reference electrode (glass Ag/AgCl/KCl (3 M) with a double bridge filled with KCl (3M)). The WE was a bare gold microwire electrode, prepared as described by Gibbon-Walsh et al.<sup>41</sup>

## 2.4 Electrochemical measurements

Three types of electrochemical measurements were realized at the VGME for Cu speciation: pseudopolarography (PP), titration by ASV with Cu additions and standard additions after acidification at pH 2 for the determination of DCu. Electrochemical conditions for these methods are summarized in Table S2 (supporting information).

In the original method that describes PP at a solid gold microwire electrode,<sup>28</sup> which was applied in coastal waters, each PPM was composed of 20-50 voltammetric scans which are performed after a deposition time of 1 min. In this study, a simplified version (8 scans) was performed because longer deposition times (i.e. 10 min) were often necessary for detecting the Cu signal. The complete procedure, which also involves anion-desorption, equilibrium and cleaning steps, is detailed in Table S2 and briefly described below. Each PPM was made of 8 ASV background-subtracted measurements at various deposition potentials (+0.2, +0.1, 0.0, -0.2, -0.4, -0.6, -0.8 and -1.0 V). Deposition time ( $t_d$ ) was usually 10 min but was lower for some samples (until 1 min) when Cu was more easily detected. Same  $t_d$  were used within a particular PP experiment. At the end of the deposition, a 1s desorption step at -1 V was always applied to remove interfering anions and/or organic matter from the electrode surface. Such desorption step was shown to significantly improve the shape of the stripping

peak.<sup>42,43</sup> After a 1 s equilibrium step, stripping was done from -0.4 to +0.5 V using the square wave mode (5 mV step, 20 mV amplitude, 10 Hz frequency). The height of the Cu background-corrected peak, located at +0.25 V, was normalized to the deposition time used (unit: nA min<sup>-1</sup>). Before each ASV measurement and irrespective of the deposition time, the electrode was “reset” by applying a potential of -1.2 V for 15 s followed by 30s at +0.55 V.<sup>28</sup> This cleaning stage was found to slightly improve the stability of the signal. Finally, before each PP experiment, the electrode was cleaned in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by imposing -2 V for 60 s.

Copper complexing capacities (CCCu) were determined by titrating each sample with Cu. After each addition, the Cu peak was determined by anodic stripping chronopotentiometry. The deposition potential was kept relatively high (Ed=-0.3 V) to minimize direct reduction of organic complexes. The potential dissociation of organic complexes was also minimized by vibrating the electrode, thus reducing the diffusion layer to less than 2 μm. In principle, various aliquots are spiked with Cu and an equilibration period of typically 1-2 hours is used.<sup>44</sup> Here, three repeated measurements were made after each standard addition until a linear relation was achieved with three series of points (n=9). In each of these samples, a highly stable signal was always obtained, indicating a rapid complexation between the added Cu and the natural ligands in contrast to coastal water samples (e.g. <sup>44</sup>) but similar to open ocean samples.<sup>45</sup> After addition of a certain amount of Cu, a linear increase was always observed indicating saturation of the natural ligands (see figure S2, supporting information). The x-intercept of the regression of the linear increase corresponds to the complexing capacity of the sample. Cu additions were comprised between 4 and 40 nM in order to approximately double the initial signal.<sup>23</sup>

Dissolved Cu concentrations were determined by stripping chronopotentiometry in acidified samples (pH2, HCl). As samples were not UV digested because of unidentified and strong interfering problems sometimes occurring when UV digestion is applied for hydrothermal

samples, DCu levels given here correspond to acid extractable copper, which might not represent the total dissolved metal.

## 2.5 Other measurements; reagents

Free sulfide was determined by stripping chronopotentiometry at the VGME using the method described in Aumond et al.<sup>46</sup> Under this method sulfide is deposited at  $-0.25$  V and stripped through a reductive constant current (table S2 for further details). The limit of detection (LOD) is 30 nM after a deposition step of 7 s. pH measurements were performed on board with a pH-meter linked to a glass electrode (Metrohm). Dissolved organic carbon (DOC) was determined using a TOC-V analyser (Shimadzu), calibrated using sodium hydrogen phthalate standard solutions, with an accuracy of  $0.8 \mu\text{M}$ . Refractory organic carbon (ROC, humic like material) was analyzed by adsorptive square-wave cathodic stripping voltammetry at a static mercury drop electrode (SMDE) with a detection limit of  $2.4 \mu\text{C L}^{-1}$  ( $0.2 \mu\text{M}$ ).<sup>47</sup> Measurements at the SMDE were also performed to identify glutathione, thioacetamide-like compounds, L-cysteine and N-acetyl-L-cysteine<sup>48</sup>. Methane concentrations were used to assess the cold seep influence at a particular site. They were quantified by using the headspace technique (HSS 86.50, DaniInstruments) and a gas chromatograph (Perichrom 2100, Alpha MOS) equipped with flame-ionization detector.<sup>49</sup> Chemical changes across the mixing zone were highlighted from deviations to the theoretical dilution line. Mg, which is absent in the hydrothermal fluid and subject to negligible reactions through mixing, was used as the conservative parameter.<sup>36</sup> Mg concentrations were determined by ICP-OES (Ultima 2, Horiba Jobin Yvon, Pôle Spectrométrie Océan) with a precision under 0.5%.

### 3 Results and discussion

#### 3.1 Cold seep sites

Figure 2 displays PPM obtained for the cold seeps samples. Although not perfectly shaped, several features can be deduced from these measurements.

For the 1759-G2 sample obtained at Ayala, an increase of the signal related to labile complexes was observed around  $E_d=0.1$  V with decreasing the deposition potential. No stronger complexation was perceptible at more reductive deposition potential. This sample, which contains a relatively low amount of methane ( $0.10 \mu\text{M}$ ), DOC ( $80 \mu\text{M}$ ) as compared to the other samples collected at the cold seep sites, can be viewed as a deep seawater background. This is supported by DCu levels of  $8 \text{ nM}$ , close to values reported for intermediate and deep Pacific Ocean waters ( $2\text{-}5 \text{ nM}$ ).<sup>45,50</sup> Closer to the seafloor and caliptogena organisms (1759-D1 sample with  $\text{CH}_4=2.3 \mu\text{M}$ ,  $\text{DOC}=145 \mu\text{M}$  and  $\text{DCu}=15 \text{ nM}$ ), the labile 'wave' around  $0.1 \text{ V}$  dramatically decreased and the signal was approximately half that of 1759-G2 at any  $E_d$  despite a twice higher DCu concentration. This indicates a stronger Cu complexation in 1759-D1 with the presence of strong complexes that are still electro-inactive at  $E_d=-1 \text{ V}$ .

For 1761 samples obtained at Juarez (above siboglinidae organisms), for which  $\text{CH}_4$  concentrations were  $0.6$  and  $0.7 \mu\text{M}$ , two waves were observed. The first wave at  $\sim 0 \text{ V}$  is related to labile forms whereas the second wave, observed at much lower potentials (i.e., around  $-0.9 \text{ V}$ ), corresponds to stronger binding complexes. The relative intensity were in agreement with DCu concentrations which were  $14$  and  $7 \text{ nM}$  for 1761-D1 and 1761-G1, respectively. One could hypothesized that the stronger ligands are saturated in these samples because a more or less pronounced labile wave was observed. Although not strictly similar, close pseudopolarogram shapes were observed for 1762 samples which were obtained at the

same site but 24 h later than 1761 samples. Note that CH<sub>4</sub> concentrations were 1.6 and 1.3 μM and that Cu concentrations were 20 and 11 nM for 1762-G1 and 1762-D1, respectively.

At Off axis and Vasconcelos sites, which were characterized by much higher DOC levels (i.e., close to 500 μM; see ranges in table 1), the copper signal was difficult to detect, even after longer deposition potentials of several minutes. Measurements were only possible in the sample with low seep influence (i.e. for 1753-B2 containing 0.02 μM of CH<sub>4</sub>). For samples with higher seep contribution (i.e. CH<sub>4</sub>=0.3 μM), only the strong wave located at around -0.9 V was observed. For samples containing several micromolar of methane, no Cu signal was observed, even at very low deposition potential. This indicates that dissolved Cu, which is also present at nanomolar levels at these sites (i.e., 4-14 and 3-15 nM for Off axis and Vasconcelos, respectively), is very strongly bonded.

Copper complexing capacities (CCCu) were also strongly correlated to DOC levels (Table 1). They were relatively low at Ayala and Juarez (0 <CCCu < 20 nM; 60 <DOC< 190 μM) and higher at Off axis and Vasconcelos (20 <CCCu < 100 nM; 200< DOC <680μM). In contrast, dissolved Cu concentrations did not show significant changes amongst these various sites showing that DOC is the prime parameter regulating Cu speciation.

The present study not only investigated the possibility of using of a new analytical tool but also describes for the first time the speciation of a trace metal in a cold seep environment. At first, our data indicate that dissolved Cu concentrations, which varied between 3 and 20 nM, slightly exceed those of typical intermediate and deep Pacific Ocean waters (2-5 nM)<sup>45,50</sup> and thus cold seeps do not appear as a significant source of Cu. It also reveals that Cu speciation can be severely altered in comparison to that found in deep oceanic waters. According to Coale and Bruland results in the North East Pacific,<sup>45</sup> at depth below 200 m, the presence of weak Cu complexes occur due to the concomitant decrease of the strong binding ligand (L<sub>1</sub>) found in surface waters. At depth <200 m and throughout the water column, a concentration

of 8-10 nM was reported for these weak organic ligands. Although these authors used a different electrode and a different deposition potential, experimental conditions (relatively high deposition potential and high stirring rate) were tuned to minimize as much as possible the direct reduction of organic complexes and/or their dissociation within the diffusion layer, as we did in this work. Their result of 8-10 nM CCu is consistent with what we found in our background samples (1759-D1 and other samples collected at hydrothermal sites, see next section) for which only a labile wave was detected. The alteration in Cu speciation thus resides in a complexation with stronger ligands. At sites like Ayala and Juarez where DOC concentrations are substantially higher than that of typical intermediate and deep oceanic values (i.e.,  $\sim 40 \mu\text{M}$ )<sup>37</sup>, these ligands were not found in excess to Cu concentrations as seen with the relatively low CCCu. However, at sites particularly enriched in DOC (Off Axis and Vasconcelos), Cu appeared to be exclusively associated with strong forms resulting in high CCCu (between 20 and 100 nM), much more important than the ones found by Coale and Bruland in the deep Pacific waters.<sup>45</sup> Overall, input of organic material appears as the main factor affecting Cu complexation in these cold seep environments. Effects of other factors like pH, O<sub>2</sub> or sulfide are probably limited. pH values in these samples ( $\sim 7.5$ ) were typical of intermediate pacific waters.<sup>51</sup> O<sub>2</sub> measurements from oxygen optode probes (Caprais, personal communication) were in good agreement with the  $\sim 30 \mu\text{M}$  previously found in deep waters of the Guaymas basin.<sup>52</sup> Free sulfide were generally not detected or at values below 1  $\mu\text{M}$ .

### 3.2 Hydrothermal sites

In the Guaymas basin, the hydrothermal fluid reaches the seafloor in typical hot smokers with exit temperatures of 150-350°C or, in more peripheral areas of sediment, as slow pore-water extrusions.<sup>53</sup> Different hydrothermal sites were examined here. A typical hot smoker

hydrothermal-seawater gradient, including an alvinellidae habitat, was sampled at Rebecca's Roost. Other sampled sites (Hidalgo, Mega Mat and Mat Mound) were affected by sediment pore-water extrusions and comprised different organism habitats. For convenience, the various samples in figure 3 are named according to their content in hydrothermal fluid; the content in DCu was also added close to each PPM. Note also that the sample with the lowest hydrothermal influence was shown, for each site, as white rounds.

At Rebecca's Roost, this 'background' sample containing 4 nM of DCu was characterized by a limited labile wave possibly because the hydrothermal influence was already 4%. From this labile wave, a gradual increase of the signal toward more reductive deposition potential was observed, indicating a complexation with more stable ligands. Samples with higher hydrothermal influence, i.e. 6 and 7%, were obtained just over the alvinellidae habitat. Despite containing higher DCu concentration than the background sample (7 and 16 nM, respectively), a decrease of the Cu signal of ~50% was observed throughout the applied deposition potentials, and attributed to strong complexation. Same was observed for samples containing 8, 18 and 30% of hydrothermal fluid where the Cu signal could be hardly detected despite Cu levels ranging from 13 to 30 nM. From this part of the mixing gradient (~20%) towards the hydrothermal end-member, some pseudopolarograms also appeared with completely different shapes. The one displayed here (23%; other samples are 17%, 24%, 32% and 96%) with a very important labile wave is typical of what we found. A deeper analysis of these pseudopolarograms was not possible. In some cases the Cu signals for these pseudopolarograms with important labile waves appeared inordinately high considering their DCu content (i.e. <50 nM). At this stage, we are not able to interpret them. A possible explanation could be the occurrence of reduced compounds that can potentially catalyses the oxidation of Cu during the stripping step. Such a mechanism was evidenced for antimony with the same electrode when hydrogen is present at the surface of the gold wire.<sup>54</sup> Another

explanation could be linked to an enhanced deposition of Cu when deposited as intermetallic compounds. Note also the abnormal lower signals sometimes obtained around -0.6 V for which the interference was not resolved.

At Hidalgo for which samples were obtained close to a *Calypptogena* habitat, a similar trend to that observed at Rebecca's Roost was obtained. The sample with the lowest hydrothermal influence (containing 16 nM of DCu) displayed essentially a labile wave with a signal close to 5 nA min<sup>-1</sup> whereas samples with a higher hydrothermal influence (i.e. 4% and 5%) were characterized by a stronger Cu complexation. As in Rebecca's Roost, some samples with a high hydrothermal influence also showed high labile waves, in particular the 10% sample which was also distinguished by a DCu concentration of 91 nM. At Mat mound and Mega mat, the PPM of the background sample (0.3%) was close to those obtained elsewhere. At these sites, DCu concentrations and pseudopolarograms varied substantially from one sample to the other. The limited sampling at these sites prevent however a deeper analysis of the Cu speciation.

These results obtained at hydrothermal sites have to be interpreted conjointly with the distribution of DOC over the mixing gradient (figure 4A). For the hydrothermal end-member (nearly sampled at Rebecca's Roost), a DOC concentration of 69 μM was obtained. Drawing a theoretical dilution line between this hydrothermal end-member and the seawater (typical intermediate and deep oceanic values: ~40 μM)<sup>55</sup> shows that all sites were characterized by strong positive deviations. These strong deviations, with maximum values appearing at few percent of hydrothermal contribution, highlight an additional source of DOC which is very probably linked to diffuse flows from the sediment. Such a source of DOC was demonstrated at Juan de Fuca Ridge.<sup>56</sup> For this basalt hosted system, reported DOC values in diffusive flows were in the range 40-70 μM. Entrainment of organics from the diffusive flow into the turbulent mixing zone has been suggested to stabilize dissolved Fe from hydrothermal

plumes.<sup>19,57</sup> Our study suggests that such a mechanism could also stabilize dissolved Cu, at least for sediment hosted system. This stabilization of dissolved Cu by organic ligands is also suggested by the distribution of CCCu over the mixing gradient (Figure 4C). Important complexing capacities, well over the few nanomolar levels found in typical deep waters, were obtained for waters sampled in the high DOC area. Interaction with dissolved organic matter from diffusive flows is not the only factor to consider. Indeed important reactions happen over the mixing zone and the resulted Cu speciation is very likely to be also dependant on them. Copper, delivered by the hydrothermal fluid at a total concentration around 1  $\mu\text{M}$  (estimated here from the measurements of the dissolved and particulate fractions in the 96% sample at Rebecca's Roost), first undergoes important precipitation as sulfides. This is evidenced in figure 4B where DCu concentrations appear below those that would be found in case of a simple dilution. At the anoxic-oxic interface, oxidative redissolution of copper-sulfide particles may occur<sup>14</sup> and part of the remaining dissolved Cu can be complexed by  $\text{HS}^-$  inorganic ligands (see next section).

### 3.3 Hypotheses about the involved ligands

For both cold seeps and hydrothermal systems of the Guaymas Basin, dissolved organic material appears to exert a high control on Cu speciation. Although organic ligands are the more likely candidates to complex Cu in these systems, a complexation with sulfide cannot be ruled out, at least for the hotter part of the mixing gradient at Rebecca's Roost which was found to be anoxic and where substantial concentrations of free sulfide were detected (Figure 4D). Al-Farawati and van den Berg<sup>58</sup> demonstrated that the sulfide  $\text{HS}^-$  ligand has an important conditional stability constant in seawater ( $\log K'=12.9$ ) and that it can effectively compete with organic ligands. We performed a PP experiment with a coastal UV-irradiated seawater containing 25 nM of DCu with/without addition of 0.25  $\mu\text{M}$  of sulfide. In absence of

sulfide, a single labile wave was observed, as expected. After addition of sulfide, the labile wave was lost and a 3 fold decrease was observed at potentials where CuHS complexes were reduced (around -0.2 V). However, strong complexation was observed in samples with no sulfide and strong labile wave were obtained in presence of sulfide indicating that organic complexation is probably the prime parameter ruling Cu speciation.

Simoneit et al.<sup>59</sup> found that an average of 20% of the organic carbon in surface sediments of the Guaymas Basin is present as humic acid. Humic substances have been suggested as being the likely contributor to both stronger and weak ligands of Cu in coastal waters,<sup>60</sup> and thus could be involved in the Guaymas Basin system. However, the refractory organic fraction measured at the mercury electrode (which includes both fulvic and humic like compounds),<sup>61</sup> always contributed to less than 3% of DOC (table 1). Log K' values for humic and fulvic are usually found in the range 9-12,<sup>28,60</sup> which is relatively low as compared to other ligands. As they did not dominate the organic pool, a complexation by humic substances is thus hardly conceivable and stronger ligands are probably involved.

Sander et al.<sup>12</sup> measurements at a hydrothermal site of the Kermadec Arc indicated that the involved ligands have Log K' values close to 13 and suggested that organic ligands in hydrothermal systems could correspond to glutathione or to similar thiol compounds. This hypothesis was checked in some samples using the method by Pernet-Coudrier et al.<sup>48</sup> that allows identification of glutathione but also of several organic reduced sulfur species. Following a semi-quantitative analysis, glutathione was found in almost all samples, at nanomolar concentrations in cold seep sites and at nanomolar to sub-micromolar concentrations in the hydrothermal systems. Thioacetamide-like compounds were occasionally observed at hundred nanomolar. Cysteine and acetyl-cysteine were observed close to the alvinella habitat (Rebecca's Roost) at nanomolar concentrations. Cu(II) and Cu(I)

complexes with such ligands, particularly glutathione and cysteine, are among the most stables<sup>28,62,63</sup> and can be thus argued to be the main copper species.

Our study about Cu in deep waters influenced by cold seeps and hydrothermal fluids showed by all evidences that chelation by organic ligands is the main factor influencing its speciation. If the amount of dissolved organic material appeared sufficient to explain the differences between cold seep sites, a more complex pattern, with superimposed processes, was observed for hydrothermal sites. Cu, delivered by the hydrothermal fluid, is subject to important chemical changes across the mixing zone (including sulfide precipitation and oxidative redissolution). Cu also appeared on many occasions strongly complexed by organic ligands close to the marine end-member. We think that this non-systematic chelation by organics results from an irregular mixing between the turbulent plume and diffusive flows from sediment. Overall, our results provide a first comprehensive view of Cu speciation in hydrothermal environments. It is worth reminding here the sedimented nature of the Guaymas Basin. Substantial differences are expected in basalt-hosted hydrothermal systems where Cu and hydrogen sulfide concentrations are usually higher and where dissolved organic carbon as well as oxidized sulfur compounds are lower.<sup>64</sup>

FIGURES

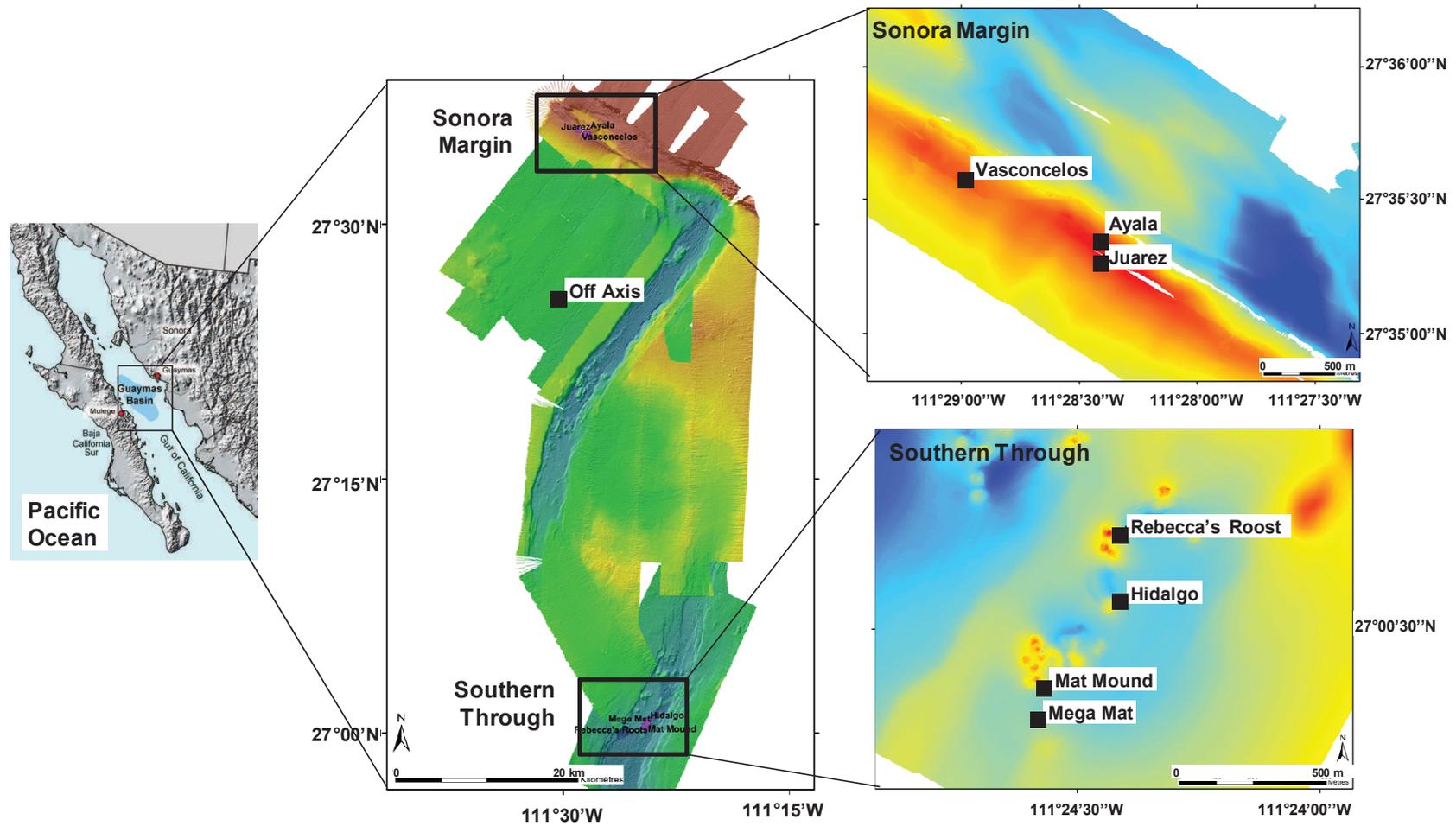
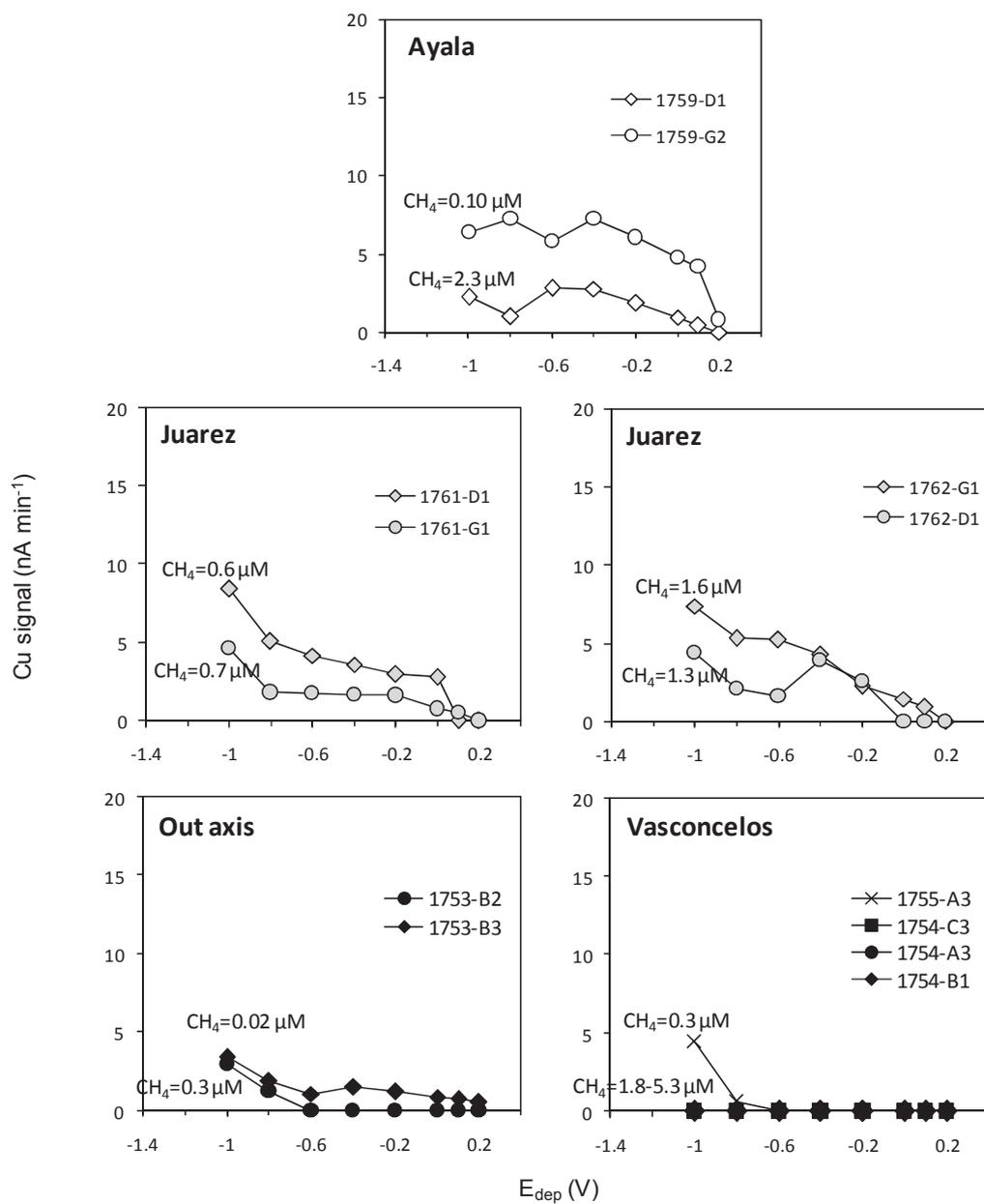
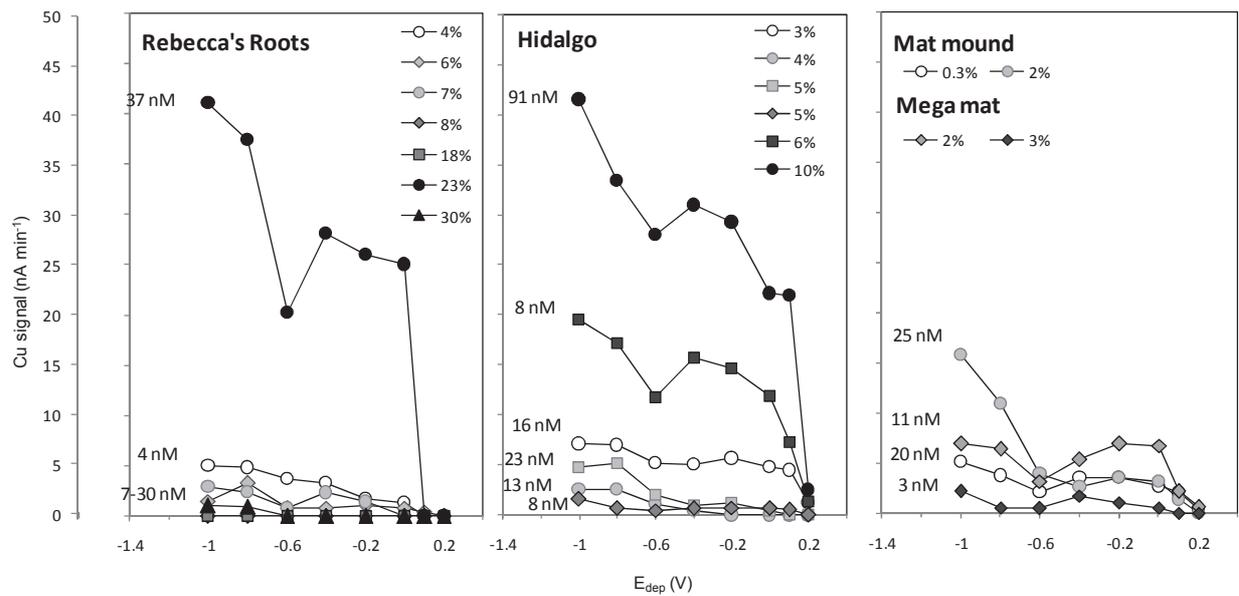


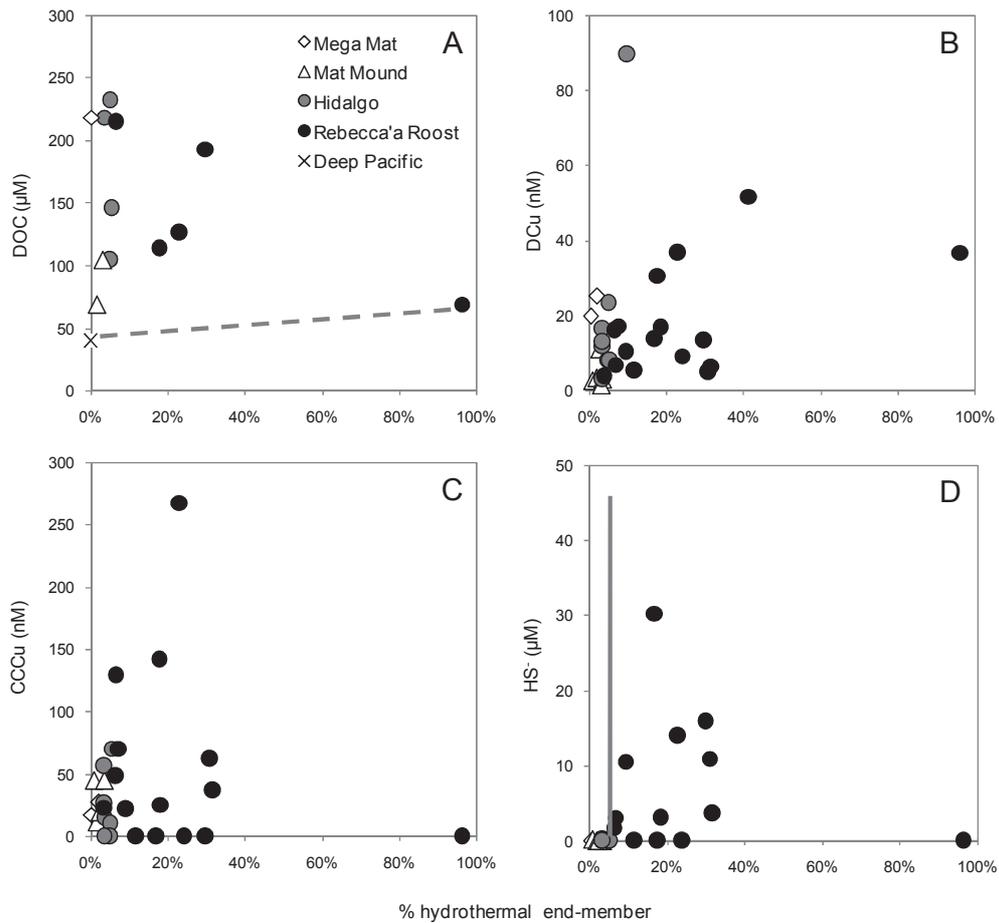
Figure 1. Map of the study area. From Ondreas et al. (in prep.)



**Figure 2.** Pseudopolarograms obtained for water samples surrounding cold seeps habitats. Cu signals are normalized to a deposition time of one minute. On each pseudopolarogram, the CH<sub>4</sub> concentration of the sample is indicated.



**Figure 3.** Pseudopolarograms obtained for the various hydrothermal sites. Cu signals are normalized to a deposition time of one minute. Each sample was named according to the proportion of hydrothermal end-member which was calculated from the Mg concentration. On each pseudopolarogram, the DCu concentration is indicated.



**Figure 4.** (A) DOC, (B) DCu, (C) CCCu and (D) sulfide mixing diagrams. The proportion of hydrothermal end-member was determined from the Mg concentration. The theoretical dilution between the background seawater and the hydrothermal fluid is indicated as a grey dotted line on the DOC mixing diagram. The oxic-anoxic interface at Rebecca's Roost is indicated as a grey line on the sulfide mixing diagram.

## TABLES

**Table 1:** Concentration ranges found at each sites for DCu, CCCu, DOC, ROC, pH and free sulfide (HS<sup>-</sup>). bd indicates below detection.

Site	Diving code	DCu (nM)	CCCu (nM)	DOC (μM)	ROC (μM)	pH	HS <sup>-</sup> (μM)
<b>Cold seep sites</b>							
Ayala	1759	9-15	0-10	60-150	3-5	7.3-7.7	bd-1.2
Juarez	1761-1762	7-20	0-20	80-190	4-5	7.6-7.7	bd-0.4
Off Axis	1753	4-14	~50	410-530	4-8	7.4-7.5	bd-0.9
Vasconcelos	1754	3-15	20-100	200-680	4-18	7.4-7.7	bd-0.6
<b>Hydrothermal sites</b>							
Rebecca's Roost	1772	4-50	bd-270	70-210	bd-6	5.8-7.3	bd-30
Hidalgo	1770	3-90	bd-70	100-220	1-4	7.3-7.5	bd-0.1
Mega Mat and Mat Mound	1765 and 1767	3-25	12-45	70-220	3-13	7.0-7.5	bd-0.24

## AUTHOR INFORMATION

### **Corresponding Author**

\*waeles@univ-brest.fr

### **Author Contributions**

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript

### **Funding sources**

Grant 10/2 211 311 from Carnot Institute (Ifremer, Edrome).

## ACKNOWLEDGMENT

We are indebted to the crews of the research vessel L'Atalante and the submersible Nautille. The Big cruise (P.S. Anne Godfroy) was funded by Ifremer (France) and has benefited from a work permit in Mexican waters (DAPA/2/281009/3803, 28 October 2009). We are grateful to Jean-Claude Caprais and Julie Le Bruchec (EEP, Ifremer) for providing pH, O<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> data and also to Cédric Garnier and Gaël Durrieu (University of Toulon) for DOC analysis. We thank Julie Tourolle for providing the map for the Guaymas Basin and we also thank Gwladys Mouillard.

## Supporting information

Juarez (Siboglinidae)



Ayala (Caliptogena)



Vasconcelos (Microbial Mat)



Mat Mound (Riftia pachyptila)



Hidalgo (Caliptogena)



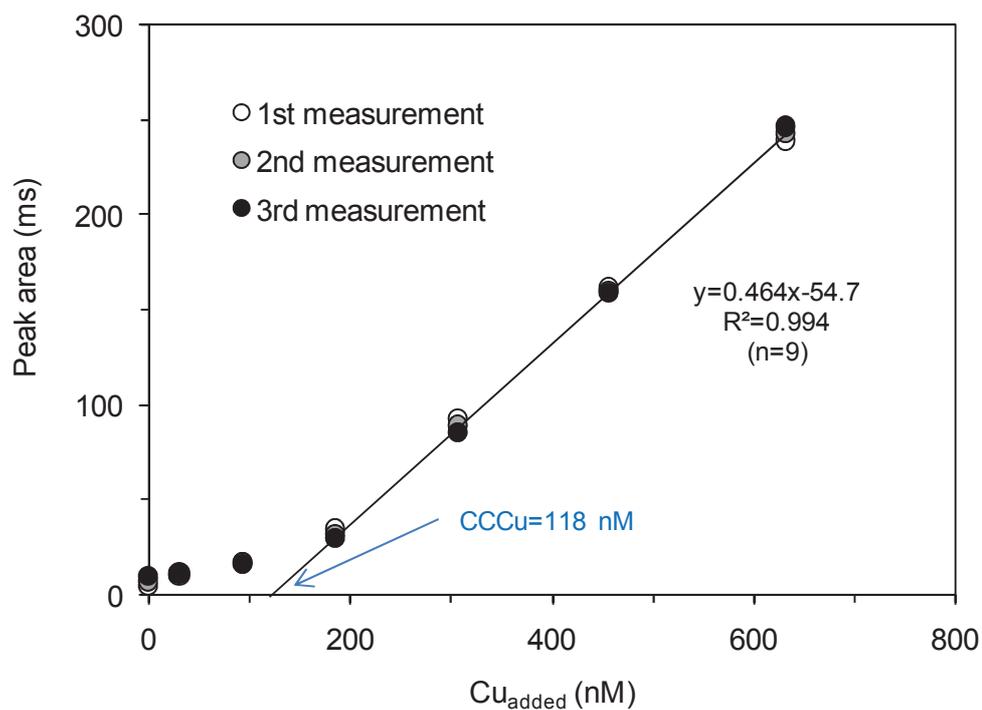
Rebecca's Roots (Alvinellidae)



Rebecca's Roots (hydrothermal-seawater mixing zone)



**Figure S1.** Photographs taken during sampling at the 'Big' campaign.



**Figure S2.** Example of ligand titration for determining Cu complexing capacities (CCCu). After each Cu standard addition, three repeated measurements were made. The titration was conducted until a linear relation was achieved with at least three series of points. The regression line and equation indicated in the figure was made with nine values.

**Table S1:** Principal characteristics of the studied cold seep and hydrothermal sites

Site Name	Diving code	Fauna		Lat. (°N)	Long. (°W)	Depth (m)	T(°C)
<b>Cold Seep sites (Sonora Margin)</b>							
Ayala	1759	Calyptogena (Vesicomidae)		27°35.361	111°28.399	1562	2.3
Juarez	1761-1762	Siboglinidae (Annelida)		27°35.275	111°28.411	1561	2.3
Off Axis	1753	No macrofauna		27°25.488	111°30.080	1849	2.3
Vasconcelos	1754	Microbial (Beggiatoa)	Mat	27°35.586	111°28.964	1573	2.3
<b>Hydrothermal sites (Southern Through)</b>							
Mega Mat	1765	Microbial (Beggiatoa)	Mat	27°00.343	111°24.571	2010	2.2
Mat Mound	1767	Microbial (Beggiatoa) and pachyptila	Mat Riftia	27°00.385	111°24.576	2003	2.9-3.2
Hidalgo	1770	Calyptogena (Vesicomidae)		27°00.546	111°24.420	2007	2.2
Rebecca's Roost	1772	Alvinella pompejana		27°00.671	111°24.408	1995	3.3-3.4
	1772	Mixing zone		27°00.680	111°24.411	1992	12-190

**Table S2:** Electrochemical procedures used at the VGME

<b>Procedure</b>	<b>solution</b>	<b>parameters</b>
Electrode conditioning	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M	-2.0 V for 60 s (VO)
Cu PP	unmodified sample	8 ASV measurements (BC) consisting in 5 steps:  deposition: E <sub>d</sub> varying from +0.2 to -1.0 V (+0.2, +0.1, 0.0, -0.2, -0.4, -0.6, -0.8 and -1.0 V); t <sub>d</sub> =10 min (VO)  desorption: -1.0 V for 1 s  equilibrium: 1 s  SW stripping scan: -0.4 V to +0.5 V; E <sub>step</sub> =5 mV; amplitude= 20mV; f=10 Hz  cleaning: -1.2 V for 15 s then +0.55 V for 30 s (VO)
Cu titration	unmodified sample	SCP measurements (BC) consisting in 4 steps:  deposition: -0.3 V for 480 s (VO)  equilibrium: 1 s  stripping: i= +50 nA  cleaning:+ 0.45 V for 15 s (VO)
DCu measurement	sample at pH 2 (HCl)	SCP measurements (BC) as for Cu titrations
HS <sup>-</sup> measurement	unmodified sample	SCP measurements (BC) consisting in 3 steps:  deposition: -0.25 V for 7 s (VO)  Stripping : i=-2 μA  cleaning: 0.45 V for 15 s (VO)

PP: pseudo polarography, ASV: anodic stripping voltammetry, E<sub>d</sub>: deposition potential, t<sub>d</sub>: deposition potential, SW: square-wave, SCP: stripping chronopotentiometry, BC: background-corrected, VO: vibration on

## REFERENCES

- (1) Johnson, K. S.; Childress, J. J.; Hessler, R. R.; Sakamoto-Arnold, C. M.; Beehler, C. L. Chemical and Biological Interactions in the Rose Garden Hydrothermal Vent Field, Galapagos Spreading Center. *Deep Sea Res. Part Ocean. Res. Pap.* **1988**, *35*, 1723–1744.
- (2) Sibuet, M.; Olu, K. Biogeography, Biodiversity and Fluid Dependence of Deep-sea Cold-seep Communities at Active and Passive Margins. *Deep-Sea Res. Part II* **1998**, *45*, 517–567.
- (3) Childress, J.; Girguis, P. The Metabolic Demands of Endosymbiotic Chemoautotrophic Metabolism on Host Physiological Capacities. *J. Exp. Biol.* **2011**, *214*, 312–325.
- (4) Vigneron, A.; Cruaud, P.; Pignet, P.; Caprais, J.-C.; Cambon-Bonavita, M.-A.; Godfroy, A.; Toffin, L. Archaeal and Anaerobic Methane Oxidizer Communities in the Sonora Margin Cold Seeps, Guaymas Basin (Gulf of California). *ISME J.* **2013**.
- (5) Orphan, V. J.; House, C. H.; Hinrichs, K.-U.; McKeegan, K. D.; DeLong, E. F. Multiple Archaeal Groups Mediate Methane Oxidation in Anoxic Cold Seep Sediments. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99*, 7663–7668.
- (6) Le Bris, N.; Sarradin, P.-M.; Pennec, S. A New Deep-sea Probe for in Situ pH Measurement in the Environment of Hydrothermal Vent Biological Communities. *Deep Sea Res. Part Ocean. Res. Pap.* **2001**, *48*, 1941–1951.
- (7) Okamura, K.; Kimoto, H.; Saeki, K.; Ishibashi, J.; Obata, H.; Maruo, M.; Gamo, T.; Nakayama, E.; Nozaki, Y. Development of a Deep-sea in Situ Mn Analyzer and Its Application for Hydrothermal Plume Observation. *Marine Chemistry* **2001**, *76*, 17–26.
- (8) Le Bris, N.; Sarradin, P. M.; Birot, D.; Alayse-Danet, A. M. A New Chemical Analyzer for in Situ Measurement of Nitrate and Total Sulfide over Hydrothermal Vent Biological Communities. *Marine Chemistry* **2000**, *72*, 1–15.
- (9) Sarradin, P.-M.; Le Bris, N.; Le Gall, C.; Rodier, P. Fe Analysis by the Ferrozine Method: Adaptation to FIA Towards in Situ Analysis in Hydrothermal Environment. *Talanta* **2005**, *66*, 1131–1138.
- (10) Brendel, P. J.; Luther, G. W. I. Development of a Gold Amalgam Voltammetric Microelectrode for the Determination of Dissolved Fe, Mn, O<sub>2</sub>, and S (-II) in Porewaters of Marine and Freshwater Sediments. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 751–761.
- (11) Luther, G. W.; Rozan, T. F.; Taillefert, M.; Nuzzio, D. B.; Di Meo, C.; Shank, T. M.; Lutz, R. A.; Cary, S. C. Chemical Speciation Drives Hydrothermal Vent Ecology. *Nature* **2001**, *410*, 813–816.
- (12) Sander, S. G.; Koschinsky, A.; Massoth, G.; Stott, M.; Hunter, K. A. Organic Complexation of Copper in Deep-sea Hydrothermal Vent Systems. *Environ. Chem.* **2007**, *4*, 81–89.
- (13) Sander, S. G.; Koschinsky, A. Metal Flux from Hydrothermal Vents Increased by Organic Complexation. *Nat. Geosci.* **2011**, *4*, 145–150.
- (14) Sarradin, P.-M.; Waeles, M.; Bernagout, S.; Le Gall, C.; Sarrazin, J.; Riso, R. Speciation of Dissolved Copper Within an Active Hydrothermal Edifice on the Lucky Strike Vent Field (MAR, 37°N). *Sci. Total Environ.* **2009**, *407*, 869–878.
- (15) Douville, E.; Charlou, J.; Oelkers, E.; Bienvu, P.; Jove Colon, C.; Donval, J.; Fouquet, Y.; Prieur, D.; Appriou, P. The Rainbow Vent Fluids (36 14' N, MAR): The Influence of Ultramafic Rocks and Phase Separation on Trace Metal Content in Mid-Atlantic Ridge Hydrothermal Fluids. *Chem. Geol.* **2002**, *184*, 37–48.
- (16) James, R.; Elderfield, H.; Palmer, M. The Chemistry of Hydrothermal Fluids from the Broken Spur Site, 29 N Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1995**, *59*, 651–659.

- (17) Kadar, E.; Costa, V.; Martins, I.; Santos, R. S.; Powell, J. J. Enrichment in Trace Metals (Al, Mn, Co, Cu, Mo, Cd, Fe, Zn, Pb and Hg) of Macro-invertebrate Habitats at Hydrothermal Vents Along the Mid-atlantic Ridge. *Hydrobiologia* **2005**, *548*, 191–205.
- (18) Di Meo-Savoie, C. A.; Luther III, G. W.; Cary, S. C. Physicochemical Characterization of the Microhabitat of the Epibionts Associated with *Alvinella Pompejana*, a Hydrothermal Vent Annelid. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2004**, *68*, 2055–2066.
- (19) Bennett, S. A.; Achterberg, E. P.; Connelly, D. P.; Statham, P. J.; Fones, G. R.; German, C. R. The Distribution and Stabilisation of Dissolved Fe in Deep-sea Hydrothermal Plumes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2008**, *270*, 157–167.
- (20) Toner, B. M.; Fakra, S. C.; Manganini, S. J.; Santelli, C. M.; Marcus, M. A.; Moffett, J. W.; Rouxel, O.; German, C. R.; Edwards, K. J. Preservation of Iron (II) by Carbon-rich Matrices in a Hydrothermal Plume. *Nat. Geosci.* **2009**, *2*, 197–201.
- (21) Hawkes, J. A.; Gledhill, M.; Connelly, D. P.; Achterberg, E. P. The Stabilisation and Transportation of Dissolved Iron from High Temperature Hydrothermal Vent Systems. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2013**.
- (22) Tagliabue, A.; Bopp, L.; Dutay, J.-C.; Bowie, A. R.; Chever, F.; Jean-Baptiste, P.; Bucciarelli, E.; Lannuzel, D.; Remenyi, T.; Sarthou, G. Hydrothermal Contribution to the Oceanic Dissolved Iron Inventory. *Nat. Geosci.* **2010**, *3*, 252–256.
- (23) Chau, Y.; Gächter, R.; Lum-Shue-Chan, K. Determination of the Apparent Complexing Capacity of Lake Waters. *J. Fish. Board Can.* **1974**, *31*, 1515–1519.
- (24) Byrne, R. H. Specific Problems in the Measurement and Interpretation of Complexation Phenomena in Seawater. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1639–1656.
- (25) Omanović, D.; Garnier, C.; Louis, Y.; Lenoble, V.; Mounier, S.; Pižeta, I. Significance of Data Treatment and Experimental Setup on the Determination of Copper Complexing Parameters by Anodic Stripping Voltammetry. *Anal. Chim. Acta* **2010**, *664*, 136–143.
- (26) Lucia, M.; Campos, A.; van den Berg, C. M. Determination of Copper Complexation in Sea Water by Cathodic Stripping Voltammetry and Ligand Competition with Salicylaldoxime. *Anal. Chim. Acta* **1994**, *284*, 481–496.
- (27) Santos-Echeandía, J.; Laglera, L. M.; Prego, R.; van den Berg, C. M. Copper Speciation in Estuarine Waters by Forward and Reverse Titrations. *Marine Chemistry* **2008**, *108*, 148–158.
- (28) Gibbon-Walsh, K.; Salaün, P.; van den Berg, C. M. Pseudopolarography of Copper Complexes in Seawater Using a Vibrating Gold Microwire Electrode. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 6609–6620.
- (29) Croot, P. L.; Moffett, J. W.; Luther, G. W. Polarographic Determination of Half-wave Potentials for Copper-organic Complexes in Seawater. *Marine Chemistry* **1999**, *67*, 219–232.
- (30) Rozan, T. F.; Luther, G. W.; Ridge, D.; Robinson, S. Determination of Pb Complexation in Oxic and Sulfidic Waters Using Pseudovoltammetry. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 3845–3852.
- (31) Omanović, D.; Branica, M. Pseudopolarography of Trace Metals: Part I. The Automatic ASV Measurements of Reversible Electrode Reactions. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *543*, 83–92.
- (32) Omanović, D.; Branica, M. Pseudopolarography of Trace Metals. Part II. The Comparison of the Reversible, Quasireversible and Irreversible Electrode Reactions. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *565*, 37–48.
- (33) Pižeta, I.; Billon, G.; Omanović, D.; Cuculić, V.; Garnier, C.; Fischer, J.-C. Pseudopolarography of Lead (II) in Sediment and in Interstitial Water Measured with a Solid Microelectrode. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *551*, 65–72.

- (34) Klitgord, K. D.; Mudie, J. D.; Bischoff, J. L.; Henyey, T. L. Magnetic Anomalies in the Northern and Central Gulf of California. *Geological Society of America Bulletin* **1974**, *85*, 815–820.
- (35) Otero, X. L.; Huerta-Diaz, M. A.; Macías, F. Influence of a Turbidite Deposit on the Extent of Pyritization of Iron, Manganese and Trace Metals in Sediments from the Guaymas Basin, Gulf of California (Mexico). *Applied Geochemistry* **2003**, *18*, 1149–1163.
- (36) Von Damm, K. L.; Edmond, J. M.; Measures, C. I.; Grant, B. Chemistry of Submarine Hydrothermal Solutions at Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1985**, *49*, 2221–2237.
- (37) Thunell, R.; Benitez-Nelson, C.; Varela, R.; Astor, Y.; Muller-Karger, F. Particulate Organic Carbon Fluxes Along Upwelling-dominated Continental Margins: Rates and Mechanisms. *Glob. Biogeochem. Cycles* **2007**, *21*.
- (38) Dean, W.; Pride, C.; Thunell, R. Geochemical Cycles in Sediments Deposited on the Slopes of the Guaymas and Carmen Basins of the Gulf of California over the Last 180 Years. *Quat. Sci. Rev.* **2004**, *23*, 1817–1833.
- (39) Jørgensen, B. B.; Boetius, A. Feast and Famine—microbial Life in the Deep-sea Bed. *Nat. Rev. Microbiol.* **2007**, *5*, 770–781.
- (40) Sarradin, P.-M.; Sarrazin, J.; Allais, A.; Almeida, D.; Brandou, V.; Boetius, A.; Buffier, E.; Coiras, E.; Colaço, A.; Cormack, A. EXtreme Ecosystem Studies in the Deep OCEan: Technological Developments. In: IEEE, 2007; pp. 1–5.
- (41) Gibbon-Walsh, K.; Salaün, P.; Uroic, M. K.; Feldmann, J.; McArthur, J. M.; Van den Berg, C. M. G. Voltammetric Determination of Arsenic in High Iron and Manganese Groundwaters. *Talanta* **2011**.
- (42) Salaün, P.; van den Berg, C. M. G. Voltammetric Detection of Mercury and Copper in Seawater Using a Gold Microwire Electrode. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 5052–5060.
- (43) Louis, Y.; Cmuk, P.; Omanović, D.; Garnier, C.; Lenoble, V.; Mounier, S.; Pižeta, I. Speciation of Trace Metals in Natural Waters: The Influence of an Adsorbed Layer of Natural Organic Matter (NOM) on Voltammetric Behaviour of Copper. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *606*, 37–44.
- (44) Louis, Y.; Garnier, C.; Lenoble, V.; Mounier, S.; Cukrov, N.; Omanović, D.; Pižeta, I. Kinetic and Equilibrium Studies of Copper-dissolved Organic Matter Complexation in Water Column of the Stratified Krka River Estuary (Croatia). *Marine Chemistry* **2009**, *114*, 110–119.
- (45) Coale, K. H.; Bruland, K. W. Copper Complexation in the Northeast Pacific. *Limnol. Ocean.* **1988**, 1084–1101.
- (46) Aumond, V.; Waeles, M.; Salaün, P.; Gibbon-Walsh, K.; Van Den Berg, C. M.; Sarradin, P.-M.; Riso, R. D. Sulfide Determination in Hydrothermal Seawater Samples Using a Vibrating Gold Micro-wire Electrode in Conjunction with Stripping Chronopotentiometry. *Anal. Chim. Acta* **2012**.
- (47) Quentel, F.; Madec, C.; Le Bihan, A.; Courtot-Coupez, J. Determination Des Substances Humiques En Milieu Marin Par Redissolution Cathodique a L'Electrode a Coutte Pendante de Mercure. *Anal. Lett.* **1986**, *19*, 325–344.
- (48) Pernet-Coudrier, B.; Waeles, M.; Filella, M.; Quentel, F.; Riso, R. D. Simple and Simultaneous Determination of Glutathione, Thioacetamide and Refractory Organic Matter in Natural Waters by DP-CSV. *Sci. Total Environ.* **2013**, *463*, 997–1005.
- (49) Sarradin, P.-M.; Caprais, J.-C. Analysis of Dissolved Gases by Headspace Sampling Gas Chromatography with Column and Detector Switching. Preliminary Results. *Anal. Commun.* **1996**, *33*, 371–373.

- (50) Boyle, E.; Sclater, F.; Edmond, J. The Distribution of Dissolved Copper in the Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1977**, *37*, 38–54.
- (51) Millero, F. J. *Chemical Oceanography*; CRC Press: Boca Raton, FL, 2013.
- (52) Campbell, A. C.; Gieskes, J. M. Water Column Anomalies Associated with Hydrothermal Activity in the Guaymas Basin, Gulf of California. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1984**, *68*, 57–72.
- (53) Nelson, D. C.; Wirsen, C. O.; Jannasch, H. W. Characterization of Large, Autotrophic Beggiatoa Spp. Abundant at Hydrothermal Vents of the Guaymas Basin. *Appl. Environ. Microbiol.* **1989**, *55*, 2909–2917.
- (54) Salaün, P.; Gibbon-Walsh, K.; Alves, G. M.; Soares, H. M.; van den Berg, C. M. Determination of Antimony in Seawater by Voltammetric and Chronopotentiometric Stripping Using a Vibrated Gold Microwire Electrode. *Anal. Chim. Acta* **2012**.
- (55) Carlson, C.; Ducklow, H. Dissolved Organic Carbon in the Upper Ocean of the Central Equatorial Pacific Ocean, 1992: Daily and Finescale Vertical Variations. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Ocean.* **1995**, *42*, 639–656.
- (56) Lang, S. Q.; Butterfield, D. A.; Lilley, M. D.; Paul Johnson, H.; Hedges, J. I. Dissolved Organic Carbon in Ridge-axis and Ridge-flank Hydrothermal Systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2006**, *70*, 3830–3842.
- (57) Statham, P.; German, Cr.; Connelly, D. Iron (II) Distribution and Oxidation Kinetics in Hydrothermal Plumes at the Kairei and Edmond Vent Sites, Indian Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2005**, *236*, 588–596.
- (58) Al-Farawati, R.; van den Berg, C. M. G. The Determination of Sulfide in Seawater by Flow-analysis with Voltammetric Detection. *Marine Chemistry* **1997**, *57*, 277–286.
- (59) Simoneit, B. R.; Mazurek, M.; Brenner, S.; Crisp, P.; Kaplan, I. Organic Geochemistry of Recent Sediments from Guaymas Basin, Gulf of California. *Deep Sea Res. Part Ocean. Res. Pap.* **1979**, *26*, 879–891.
- (60) Kogut, M. B.; Voelker, B. M. Strong Copper-binding Behavior of Terrestrial Humic Substances in Seawater. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1149–1156.
- (61) Chanudet, V.; Filella, M.; Quentel, F. Application of a Simple Voltammetric Method to the Determination of Refractory Organic Substances in Freshwaters. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *569*, 244–249.
- (62) Van den Berg, C.; Househam, B.; Riley, J. Determination of Cystine and Cysteine in Seawater Using Cathodic Stripping Voltammetry in the Presence of Cu (II). *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, *239*, 137–148.
- (63) Leal, M. F. C.; Van Den Berg, C. M. Evidence for Strong Copper (I) Complexation by Organic Ligands in Seawater. *Aquat. Geochem.* **1998**, *4*, 49–75.

# Conclusions générales

---



Lors de ce travail, un effort important a été consacré au développement de techniques pour l'analyse du cuivre et des sulfures dans des écosystèmes profonds : sources hydrothermales et zones de suintements froids. Des méthodes électrochimiques d'analyse basées sur l'utilisation d'une microélectrode d'or vibrante ont été mises en œuvre ; elles permettent le dosage du cuivre et des sulfures électroactifs par chronopotentiométrie de redissolution.

La quantification du cuivre par cette méthode n'avait jamais été réalisée dans les milieux hydrothermaux ni les suintements froids. La méthode permet une analyse sans addition de réactif du milieu. La préconcentration de l'analyte à la surface de l'électrode a permis d'abaisser les limites de détections accessibles jusqu'à présent dans ces milieux. Par la méthode d'analyse du cuivre, une limite de détection de 50 nM a été obtenue pour un temps de dépôt de 10 s et une limite de détection de 0,2 nM a été obtenue pour un temps de dépôt de 240 s. La répétabilité de la méthode est inférieure à 3%. Dans les milieux où des ligands du cuivre sont présents en quantités importantes, l'utilisation d'ajouts dosés permet également de quantifier la capacité complexante du milieu envers le cuivre.

Les contraintes du milieu (dioxygène, pH variable) rendent habituellement difficile la quantification des sulfures électroactifs. Une méthode d'analyse électrochimique spécifique a été développée pour les sulfures. Elle ne nécessite ni prétraitement, ni dégazage de l'échantillon, ni agitation. Tamponner le pH de l'échantillon permet de stabiliser les sulfures  $\text{HS}^-$  vis-à-vis de la volatilisation d' $\text{H}_2\text{S}$  pour les temps de dépôt importants mais n'est pas nécessaire pour l'analyse des concentrations rencontrées dans le milieu. La méthode mise au point a permis d'atteindre une limite de détection de 30 nM pour un temps de dépôt de 7 s, avec une reproductibilité de 11%.

L'étude menée dans le milieu naturel a porté essentiellement sur la spéciation physique et chimique du cuivre dans la zone d'émission de fluides hydrothermaux et de suintements froids, lors de leur dilution avec l'eau de mer. L'objectif était d'examiner d'une part les transferts du cuivre dans les fractions particulières, dissoutes, colloïdales et dites « réellement dissoutes », et d'autre part le comportement et la distribution des formes libres et des formes complexées. La fraction particulaire a été recueillie par filtration à 0,45  $\mu\text{m}$ , et les fractions dissoute et réellement dissoute ont été séparées par filtrations à 0,02  $\mu\text{m}$ . La concentration en cuivre a été déterminée dans chacune de ces fractions par la méthode décrite précédemment.

L'application de la pseudopolarographie a mis en évidence la présence de différents complexes du cuivre. La mesure du cuivre à pH naturel et à pH = 2 a permis, par différence,

d'accéder à la concentration de ces complexes. Les teneurs en ligands (organiques et inorganiques) du cuivre ont également été déterminées dans les fractions dissoutes.

Les systèmes choisis pour étudier la spéciation physique et chimique du cuivre ont été le champ hydrothermal Lucky Strike et le bassin de Guaymas. Les données obtenues sur les sources hydrothermales de Lucky Strike et de Guaymas permettent de comparer des fumeurs situés sur un substrat basaltique et un substrat sédimentaire. D'autre part, dans le bassin de Guaymas, la coexistence de sources hydrothermales et de suintements froids permet de comparer la spéciation du cuivre dans ces deux systèmes.

Dans le cas des sources hydrothermales, nos résultats ont montré que le pH, la température et le magnésium peuvent être considérés comme ayant un comportement proche de la conservativité dans la zone d'étude considérée, et peuvent y être utilisés comme traceurs de la dilution. Le magnésium est un choix judicieux car il ne provient pas de données de capteurs mais a été mesuré directement dans les échantillons.

La gamme de pH dans le bassin de Guaymas est moins variable et plus élevée (5,9–7,5) que celle du champ hydrothermal Lucky Strike (4,9–7,8), grâce au pouvoir tampon des carbonates, lié à l'abondance des sédiments dans le bassin.

Dans la partie la moins diluée du gradient de mélange de tous les sites, l'absence de dioxygène, la présence importante d'AVS (Acid Volatile Sulfide) (de l'ordre de 900  $\mu\text{M}$ ) et de manganèse (105  $\mu\text{M}$ ) montrent la présence d'une zone anoxique, jusqu'à un degré de dilution équivalent à environ 50 mM de Mg. Lorsque les fluides hydrothermaux sont plus dilués ( $[\text{Mg}] > 50 \text{ mM}$ ), le milieu devient progressivement oxygène : du dioxygène apparaît, jusqu'à atteindre environ 50  $\mu\text{M}$ , tandis que les AVS et le manganèse sont éliminés par oxydation. L'oxydation du manganèse fait de cet élément un bon indicateur de la zone de transition oxygène-anoxique dans ces milieux.

Les concentrations maximales en fer et en cuivre relevées autour des sources hydrothermales se trouvent dans la zone anoxique (respectivement 170  $\mu\text{M}$  et 2,8  $\mu\text{M}$ ). Un ordre de grandeur sépare les concentrations de ces métaux entre les deux sites. Le pH plus acide des fluides émis sur Lucky Strike semble favoriser l'enrichissement du fluide en fer et en cuivre.

Nos résultats montrent que dans les sources chaudes du bassin de Guaymas, le fer est réparti équitablement entre les fractions particulaire et dissoute, tandis que sur Lucky Strike, la fraction particulaire est minoritaire et la spéciation est dominée par les fractions dissoutes.

En ce qui concerne le cuivre, objet principal de ce travail, nos résultats montrent des échanges entre les différentes fractions. A la sortie de la cheminée hydrothermale, dans la zone anoxique, la fraction particulaire constitue la fraction majoritaire (> 90% du cuivre total). Dans la zone oxique, une redissolution oxydative se produit : la fraction particulaire ne représente plus que 10% du cuivre total et la spéciation du cuivre est dominée par les phases dissoutes : colloïdes et cuivre réellement dissous. Dans les zones où du carbone organique dissous est présent (100–300  $\mu\text{M}$ ), des colloïdes organiques du cuivre peuvent se former. Dans le cas des colloïdes inorganiques, selon les fumeurs, les colloïdes peuvent être composés de cuivre associé à des oxyhydroxydes de fer et de manganèse (Cypress) ou des sulfures de cuivre (Aisics, Tour Eiffel).

La spéciation physique du cuivre semble donc essentiellement contrôlée par le pH du milieu et l'évolution des caractéristiques oxydoréductrices du milieu au cours de la dilution du fluide hydrothermal par l'eau de mer.

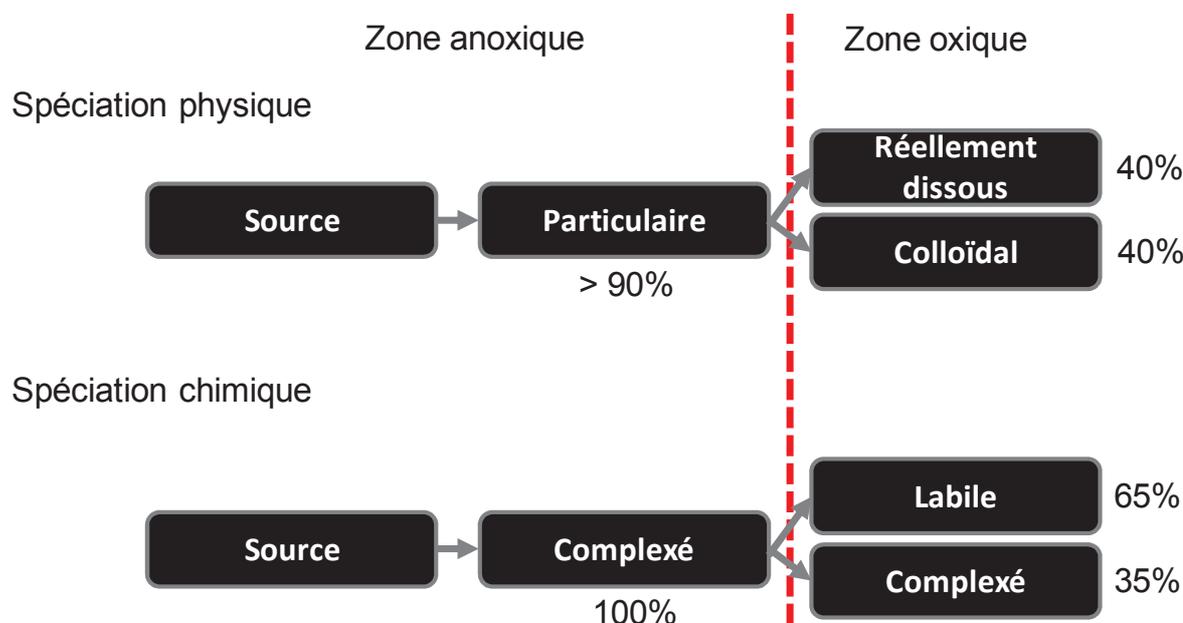


Figure C-1. Représentation schématique de la spéciation du cuivre lors de la dilution du fluide hydrothermal par l'eau de mer.

La spéciation chimique du cuivre a permis d'étudier le comportement et la distribution des formes complexées du cuivre dans la fraction dissoute. L'étude de la capacité complexante du milieu envers le cuivre a montré que le milieu est globalement plus complexant à Lucky Strike (la teneur en ligands du cuivre est de l'ordre de 150 nM) qu'à Guaymas (environ 40 nM). A l'échelle d'un fumeur, la pseudopolarographie et les mesures de capacité complexante ont montré que le milieu est plus complexant dans la zone anoxique, près de la source (la concentration en cuivre électroactif est nulle, la totalité du cuivre dissous est présent sous forme de complexes et la capacité complexante du milieu envers le cuivre peut être de 1,5  $\mu\text{M}$ ), que dans la zone oxiqne où le cuivre est labile et en excès (ses concentrations peuvent atteindre 10–100 nM). Dans la zone oxiqne, une partie des complexes formés (environ 27%) sont dissociés par oxydation, tandis qu'une partie des complexes organiques et inorganiques  $\text{CuHS}^+$  (environ 73%) est stabilisée.

Les sulfures électroactifs constituent des ligands importants du cuivre. Leur présence dépend essentiellement du pH, donc du pH du fluide hydrothermal et de son degré de dilution. De ce fait, le pH relativement constant et moins acide des sources de Guaymas les stabilise. En revanche, ils sont absents dans la partie la moins diluée des fluides hydrothermaux de Lucky Strike. Dans cette zone, d'une part l'acidité du milieu ne favorise pas la forme électroactive  $\text{HS}^-$ , d'autre part la concentration en éléments métalliques peut être en excès par rapport à celle des ligands soufrés.

La spéciation chimique du cuivre dans les milieux hydrothermaux semble donc principalement contrôlée par les ligands soufrés et le caractère oxydant ou non du milieu.

La stabilisation d'une partie du cuivre sous forme de complexes constitue une source de cuivre pour l'océan profond. A l'extrémité marine du gradient de dilution des fluides hydrothermaux, environ 10 nM de cuivre est présent sous forme électroactive ou complexée. Le flux global de cuivre hydrothermal exporté dans l'océan peut être estimé à  $1 \cdot 10^5$ – $2 \cdot 10^8 \text{ mol} \cdot \text{an}^{-1}$ . D'après cette valeur, l'apport de cuivre hydrothermal serait supérieur à l'apport atmosphérique ( $7,9 \cdot 10^3$ – $2,7 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{an}^{-1}$ ) et pourrait approcher d'un ordre de grandeur celui des fleuves ( $1,4 \cdot 10^9 \text{ mol} \cdot \text{an}^{-1}$ ). Les fumeurs hydrothermaux peuvent donc représenter une source importante de cuivre dans les eaux profondes.

Dans les suintements froids, l'approche utilisée est différente et n'a pas fait appel à la séparation des fractions dissoutes. L'application de la pseudopolarographie a permis de distinguer des spéciations différentes du cuivre selon les sites. Dans les milieux où les

concentrations en carbone organique dissous sont supérieures à 200  $\mu\text{M}$ , le cuivre est entièrement associé à des complexes forts (pseudopolarographie). A l'inverse, lorsque la teneur en carbone organique dissous est moindre, le cuivre est en excès par rapport aux ligands et/ou la capacité complexante du milieu est faible.

La comparaison du comportement du cuivre dans les sources hydrothermales et dans les suintements froids montre que la spéciation chimique du cuivre semble essentiellement contrôlée par les ligands soufrés en milieu hydrothermal, et par la matière organique dans les suintements froids de substrats sédimentaires.



# Perspectives

---



L'étude a été menée dans une partie spécifique de la zone de mélange des fluides (hydrothermaux ou suintements froids) avec l'eau de mer, relativement diluée : les échantillons contiennent généralement au moins 80% d'eau de mer. Si elle constitue un apport intéressant à la description de l'habitat de la faune locale, située dans cette zone, elle ne décrit peut-être pas l'ensemble des processus physiques et chimiques dans lesquels le cuivre est impliqué. Une amélioration des techniques de prélèvement serait nécessaire pour étendre la zone d'étude dans les dilutions moins importantes, notamment la diminution de la durée du prélèvement, afin de restreindre le mélange de fluides de températures différentes, d'autant plus marqué que le prélèvement est effectué près de la source. Une autre difficulté réside dans l'évolution de l'échantillon entre son prélèvement et son analyse, au cours de laquelle une précipitation est observée (*Sander et al., 2007 ; Pester et al., 2012 ;* cette étude). La préservation des conditions physiques du milieu (température et pression) depuis le prélèvement jusqu'à l'analyse améliorerait la fiabilité des résultats. Une autre approche peut être d'effectuer la spéciation physique *in situ*, par l'incorporation de filtres à l'entrée des poches de prélèvement. Des premiers essais ont été réalisés lors de la campagne MoMARSAT 2012 (Cannat Mathilde, Laboratoire de Géosciences Marines, IPG Paris). Ces essais ont montré la faisabilité de la méthode, mais des obstacles demeurent, principalement une perte de charge importante sur les membranes de filtration à 0,45  $\mu\text{m}$ , que l'abondance des particules encrasse rapidement (une filtration plus fine n'est alors pas envisageable), et un volume mort non négligeable (environ 1 à 3% de l'échantillon).

Une solution complémentaire consiste à réaliser l'analyse *in situ*. En effet, l'emploi d'une microélectrode pour l'analyse du cuivre et des sulfures a l'avantage de ne pas nécessiter d'intervention sur l'échantillon, elle s'impose donc comme un choix particulièrement adapté dans l'optique d'un développement *in situ* de la méthode dans des milieux naturels réactifs. Les temps de dépôt de quelques secondes permettent une fréquence d'échantillonnage élevée. Un développement *in situ* de cette méthode est envisageable et permettra de s'affranchir de l'effet de l'échantillonnage décrit précédemment : durée de l'échantillonnage de l'ordre de quelques minutes, modifications subies par l'échantillon lors de sa remontée à la surface, des filtrations et/ou de sa conservation.

A l'échelle du laboratoire, les résultats ont montré l'importance de la spéciation du cuivre au cours de la dilution du fluide. L'analyse pourrait être approfondie par une filtration plus fine. Un système d'ultrafiltration a été utilisé avec succès au laboratoire pour la spéciation de métaux dans les estuaires (*Waeles et al., 2008*) et cette technique pourrait être appliquée au

milieu hydrothermal afin de décrire de façon plus approfondie les échanges entre les différentes fractions. D'autre part, les premiers résultats de l'application de méthodes pseudopolarographiques ont mis en évidence la diversité importante des complexes présents. Des méthodes telles que la compétition de ligands pourraient permettre d'évaluer les différentes constantes de formation de ces complexes (*van den Berg, 1984 b*). Des techniques sont également actuellement développées au laboratoire pour l'analyse ciblée des différents complexes du cuivre, tels que les thiols (*Pernet-Coudrier et al., 2013*). Elles ont été appliquées avec succès à des échantillons hydrothermaux et pourront permettre d'approfondir la connaissance des ligands contrôlant la spéciation chimique du cuivre.

Les observations faites sur le fer montrent que sa spéciation diffère de celle du cuivre. L'apport d'études similaires pour d'autres métaux compléterait la compréhension du fonctionnement de l'écosystème.

Enfin, une approche pluridisciplinaire permettra d'évaluer les relations existant entre le comportement du cuivre émis lors de sa dilution et la répartition de la faune autour des sources hydrothermales et des suintements froids. La bioaccumulation et/ou le contrôle des concentrations en métaux dans les tissus, notamment par la production d'exopolysaccharides, ont montré que les organismes interagissent avec les éléments métalliques (*Cosson et al., 1998 ; Loaëc et Guezennec, 1998 ; Colaço et al., 2006*). Les caractéristiques physico-chimiques respectives des différentes formes du cuivre sont susceptibles d'avoir un impact différent vis-à-vis de la biodisponibilité et de la toxicité du cuivre envers les organismes. Une étude combinée entre la spéciation du cuivre, la répartition des populations et les concentrations en cuivre de leurs tissus permettra d'évaluer le rôle du cuivre sur les organismes des environnements extrêmes. Ces connaissances sont recherchées pour la réalisation d'études d'impact dans le contexte d'exploitation d'amas de sulfures profonds.

# Publications et communications

---



Nos travaux ont donné lieu à la rédaction de deux articles. Une communication par poster a aussi été présentée.

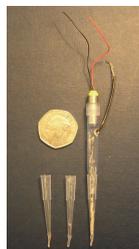
### **Publications**

- **Aumond V.**, Waeles M., Salaün P., Gibbon-Walsh K., van den Berg C.M.G., Sarradin P.M., Riso R. (2012). Sulfide determination in hydrothermal seawater samples using a vibrating gold micro-wire electrode in conjunction with stripping chronopotentiometry, *Analytica Chimica Acta* **753**: 42–47.
- Waeles M., Sarradin P.M., **Aumond V.**, Salaün P., Pernet-Coudrier B., Cathalot C., Riso R. (soumise). Copper speciation in cold seep and hydrothermal systems of the Guaymas Basin (Gulf of California), *Environmental Science & Technology*

### **Communication par poster**

**Aumond V.**, Waeles M., Sarradin P.M., Riso R.; Vibrating gold microwire electrode coupled with stripping chronopotentiometry for sulfide quantification in hydrothermal samples. *Environmental Sensors, Anglet*, 23-28 Septembre 2012.





Microelectrodes used. © Salaün / Univ. of Liverpool

Sulfide has been found in hydrothermal ecosystems in the micromolar range. It constitutes, at these concentrations, a mighty poison for many aquatic organisms. Due to its strong affinity toward a large amount of divalent metal cations ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ...), it acts as an important ligand in the speciation of these metals and regulates their availability to organisms.

Among the different methods that enable sulfide detection, electrochemistry presents an alternative of interest, considering its strength toward interferences and its selectivity. In particular, stripping voltammetry permits to reach detection limits below the micromolar range for sulfide in natural seawater by including a preconcentration step. A mercury drop electrode permits the quantification of sulfide with a detection limit of 0.5 nM (Al Farawati and van den Berg, 1997). The electrodes enable to be implemented *in situ* have a detection limit of 1  $\mu\text{M}$  (Waite, 2006).

In this study, an easy-to-set and sensitive stripping chronopotentiometric method (constant current stripping analysis) has been developed with a vibrating gold microwire electrode (VGME) for sulfide quantification in seawater and hydrothermal seawater.



Hydrothermal vent emitting fluid into seawater. © Ifremer

## Principle of $\text{HS}^-$ electrochemical evaluation on VGME

The analysis is driven in two steps:

### 1. Electrolysis:

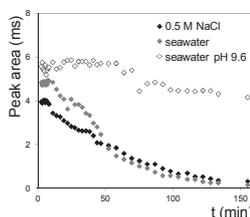


The first step consists in the selective deposition of dissolved sulfide  $\text{HS}^-$  onto the surface of the gold electrode. This is lead by the application of an oxidizing potential (over than -0.75 V), driving the reaction (1) towards the formation of gold sulfide  $\text{Au}_2\text{S}_3$ .

### 2. Stripping:

$$t_s = k \cdot \frac{[\text{HS}^-]}{i_s - i_0} \quad (2)$$

The sulfide layer is removed by the application of a constant reductive current, reversing reaction (1). The peak area corresponds to the time necessary for this stripping, which is related to the amount of  $\text{Au}_2\text{S}_3$  deposited. The relation between the peak area and the initial  $\text{HS}^-$  concentration in the sample can be expressed as relation (2).



The study of the stability of dissolved sulfide in 0.5 M NaCl and natural seawater shows a period of stability ( $\approx 15\text{mn}$ ) previous the loss. To be reliable, the analysis must be carried out :

- Within this delay;
- Or in a pH 9.6 buffer to limit reaction (3). At this pH, the stability of  $\text{HS}^-$  is enhanced ( $\approx 60\text{mn}$ ), which permits longer analysis time.

## Management of dissolved sulfide stability

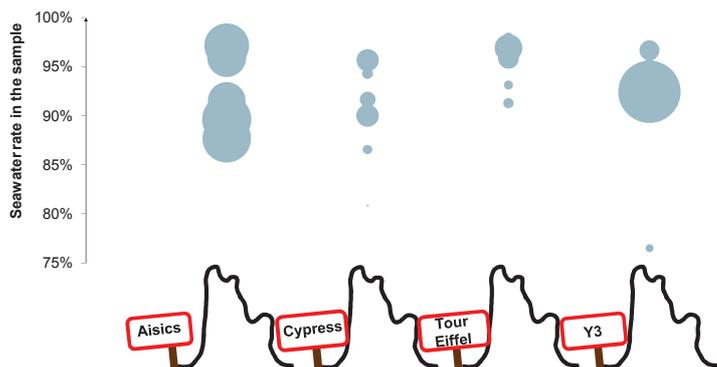
Sulfide  $\text{HS}^-$  is a weak base, in equilibrium with  $\text{H}_2\text{S}$  in aqueous solutions:



$\text{H}_2\text{S}$  volatilization tends to shift this equilibrium towards the consumption of  $\text{HS}^-$ .

In few minutes, this reaction causes an important loss of sulfide in solution ( $t_{1/2} = 29\text{mn}$ ). This loss hamper the analysis.

## Environmental study



In the Mid-Atlantic Ridge, the Lucky Strike field is composed with different vents emitting dark and clear hot fluids. Most of them are surrounded by living organisms (bacteria, shrimps, crabs...).

The method described here has been successfully applied in fluid samples, as well as in seawater coming from the surrounding fauna environments.

At the top of the chimneys, seawater mixes with the emitted hydrothermal fluids. Into this mixing zone, a sulfide concentration range of [ $<3\text{ nM} - 62\ \mu\text{M}$ ] is observed. Aisics and Y3 vents present consequent concentrations, whereas Cypress and Tour Eiffel are sulfide-depleted.

## Optimized analysis parameters

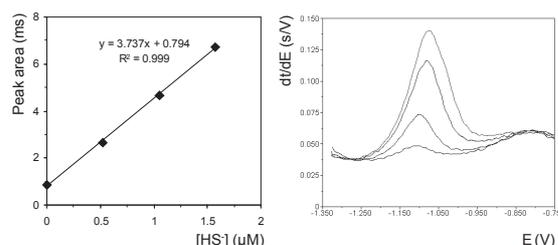
Conditionning potential	-1.1 V
Conditionning delay	10s with vibration
Deposition potential	-0.25 V
Deposition delay	7-240 s depending on $\text{HS}^-$ concentration, with vibration
Stripping current	-2 $\mu\text{A}$

## Performances

Reproducibility for $[\text{HS}^-] = 15\ \mu\text{M}$	11 % n=5
Reproducibility for $[\text{HS}^-] = 0.18\ \mu\text{M}$	15 % n=5
Limit of detection for 7 s deposition time	30 nM n=9
Limit of detection for 240 s deposition time	3 nM n=4
Recovery	103.5 % n=2

These limits of detection compete with the most sensitive cathodic voltammetric technique using a mercury drop electrode combined with a flow-cell system (Al Farawati and van den Berg, 1997). With a similar performance, the gold microwire electrode provides possibilities for *in situ* development.

## Analysis of a natural hydrothermal seawater sample



Sample from the hydrothermal vent field Lucky Strike (Mid-Atlantic Ridge). The standard additions method provides a measured concentration of 210 nM.

## Conclusion

A stripping chronopotentiometric method using a gold microwire electrode has been set for the quantification of free sulfide in hydrothermal seawater. Detection limits reach 30 nM and 3 nM for deposition times of 7 s and 240 s, respectively. It is a reliable and low cost technique. The compacity of the apparatus and its simplicity (avoiding need of pretreatment as degassing) allow a future *in situ* development. The technique has been successfully employed for the study of free sulfide in hydrothermal environments.



## Stages et campagnes en mer

---



Deux campagnes en mer ont été menées lors de ce travail, et des échanges méthodologiques ont donné lieu à un séjour dans un laboratoire étranger.

### **Campagnes en mer**

- MoMARSAT 2010, Sarradin P.M., Laboratoire Environnement Profond, Ifremer Brest ; 01/10/2010-16/10/2010, champ hydrothermal Lucky Strike, dorsale médio-Atlantique.
- MoMARSAT 2011, Cannat M., Laboratoire de Géosciences Marines, IPG Paris ; 28/06/2011-23/07/2011, champs hydrothermaux Lucky Strike et Menez Gwen, dorsale médio-Atlantique.

### **Stage à l'étranger**

Séjour d'un mois au laboratoire Earth, Ocean and Ecological Sciences (Université de Liverpool), supervisé par van den Berg, C.M.G. et Salaün, P. Objectifs : a) transmission de la méthode d'analyse des sulfures par chronopotentiométrie sur microélectrode d'or développée lors de ce travail ; b) acquisition de la technique pseudopolarographique développée au laboratoire de Liverpool pour la spéciation chimique du cuivre ; c) fabrication des microélectrodes d'or.



## Références bibliographiques

---



## A

---

- Aballéa, M., Radford-Knoery, J., Appriou, P., Bougault, H., Charlou, J.L., Donval, J.P., Etoubleau, J., Fouquet, Y., German, C.R., & Miranda, M. (1998). Manganese distribution in the water column near the Azores Triple Junction along the Mid-Atlantic Ridge and in the Azores domain. *Deep sea research part I: oceanographic research papers* **45** (8): 1319-1338.
- Aiking, H., Stijnman, A., van Garderen, C., van Heerikhuizen, H., & van't Riet, J. (1984). Inorganic phosphate accumulation and cadmium detoxification in *Klebsiella aerogenes* NCTC 418 growing in continuous culture. *Applied and Environmental Microbiology* **47**: 374-377.
- Al-Farawati, R., & van den Berg, C. M. (1997). The determination of sulfide in seawater by flow-analysis with voltammetric detection. *Marine chemistry* **57** (3), 277-286.
- Al-Farawati, R. et van den Berg, C.M.G. (1999). Metal-sulfide complexation in seawater. *Marine Chemistry* **63**: 331-352.
- Allredge, A. L., & Silver, M. W. (1988). Characteristics, dynamics and significance of marine snow. *Progress In Oceanography* **20**(1): 41-82.
- Allen, D.E., & Seyfried Jr, W.E. (2004). Serpentinization and heat generation: constraints from Lost City and Rainbow hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68** (6): 1347-1354.

## B

---

- Baeyens, W., van Eck, B., Lambert, C., Wollast, R., & Goeyens, L. (1998). General description of the Scheldt estuary. In *Trace Metals in the Westerschelde Estuary: A Case-Study of a Polluted, Partially Anoxic Estuary* (1-14). Springer Netherlands.
- Baker, E. T., Lavelle, J. W., & Massoth, G. J. (1985). Hydrothermal particle plumes over the southern Juan de Fuca Ridge. *Nature* **316**: 342-344.
- Baker, E. T., & Massoth, G. J. (1986). Hydrothermal plume measurements: A regional perspective. *Science* **234** (4779): 980-982.
- Baker, E. T., Massoth, G. J., Walker, S. L., & Embley, R. W. (1993). A method for quantitatively estimating diffuse and discrete hydrothermal discharge. *Earth and planetary science letters* **118**(1): 235-249.
- Baker, E. T., & German, C. R. (2004). On the global distribution of hydrothermal vent fields. *Mid-Ocean Ridges*, 245-266. (eds C.R. German, J. Lin and L.M. Parson), American Geophysical Union, Washington, D.C.
- Bailly-Bechet, M., Kerszberg, M., Gaill, F., & Pradillon, F. (2008). A modeling approach of the influence of local hydrodynamic conditions on larval dispersal at hydrothermal vents. *Journal of theoretical biology* **255**(3): 320-331.
- Beltenev, V., Ivanov, V., Rozhdestvenskaya, I. *et al.* (2007). A new hydrothermal field at 13°30'N on the Mid-Atlantic Ridge. *InterRidge News* **16**: 9-10.
- Bennett, S. A., Achterberg, E. P., Connelly, D. P., Statham, P. J., Fones, G. R., & German, C. R. (2008). The distribution and stabilisation of dissolved Fe in deep-sea hydrothermal plumes. *Earth and Planetary Science Letters* **270**(3): 157-167.
- Bennett, S. A., Rouxel, O., Schmidt, K., Garbe-Schönberg, D., Statham, P. J., & German, C.R. (2009). Iron isotope fractionation in a buoyant hydrothermal plume, 5 S Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**(19): 5619-5634.
- Bennett, S. A., Statham, P. J., Green, D. R., Le Bris, N., McDermott, J. M., Prado, F., Rouxel, O., von Damm, K., & German, C. R. (2011). Dissolved and particulate organic carbon in hydrothermal plumes from the East Pacific Rise, 9 50' N. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **58**(9): 922-931.

- Ben-Yaakov, S. (1973). pH buffering of pore water of recent anoxic marine sediments. *Limnology and Oceanography* **18**(1): 86-94.
- Bernagout, S. (2007). Rapport M2 Sciences Chimiques de l'Environnement Marin.
- Berndt, M. E., Allen, D. E., & Seyfried, W. E. (1996). Reduction of CO<sub>2</sub> during serpentinization of olivine at 300°C and 500 bar. *Geology* **24**(4): 351-354.
- Berndt, M. E., Person, M. E., & Seyfried Jr, W. E. (2001). Phase separation and two phase flow in submarine hydrothermal systems: geophysical modeling in the NaCl/H<sub>2</sub>O system. In *Eleventh Annual VM Goldschmidt Conference*, Vol. 1: p. 3692.
- Berndt, C., Bünz, S., & Mienert, J. (2003). Polygonal fault systems on the mid-Norwegian margin: a long-term source for fluid flow. *Geological Society, London, Special Publications*, **216**(1): 283-290.
- Berndt, C. (2005). Focused fluid flow in passive continental margins. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **363**(1837): 2855-2871.
- Bi, Z., Chapman, C. S., Salaün, P., & van den Berg, C. M. (2010). Determination of Lead and Cadmium in Sea- and Freshwater by Anodic Stripping Voltammetry with a Vibrating Bismuth Electrode. *Electroanalysis* **22**(24): 2897-2907.
- Billon, G. & van den Berg, C. M. (2004). Gold and Silver Micro-Wire Electrodes for Trace Analysis of Metals. *Electroanalysis* **16**(19): 1583-1591.
- Bischoff, J. L., & Rosenbauer, R. J. (1984). The critical point and two-phase boundary of seawater, 200-500 C. *Earth and Planetary Science Letters* **68**(1): 172-180.
- Bischoff, J. L., & Rosenbauer, R. J. (1988). Liquid-vapor relations in the critical region of the system NaCl-H<sub>2</sub>O from 380 to 415° C: A refined determination of the critical point and two-phase boundary of seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**(8): 2121-2126.
- Bolger, G.W., Betzer, P.R., & Gordeev, V.V. (1978). Hydrothermally-derived manganese suspended over the Galapagos Spreading Center. *Deep Sea Research* **25**(8): 721-733.
- Booth, J.S., O'Leary, D.W., Popenoe, P., & Danforth, W.W. (1993). U.S. Atlantic continental slope landslides: their distribution, general attributes, and implications. U.S. *Geological Survey Bulletin* **2002**: 14-22.
- Bougault, H., Cambon, P., *et al.* (1979). Evidence for variability of magmatic processes and upper mantle heterogeneity in the axial region of the Mid-Atlantic Ridge near 22° and 36°N. *Tectonophysics* **55**: 11-34.
- Bougault, H., Charlou, J.-L., Fouquet, Y., Needham, H.D., Vaslet, N., Appriou, P., Jean-Baptiste, P., Rona, P.A., Dmitriev, L., & Silantiev, S. (1993). Fast and slow spreading ridges: structure and hydrothermal activity, ultramafic topographic highs, and CH<sub>4</sub> output. *Journal of geophysical research* **98** (B6): 9643-9651.
- Boulègue, J., Benedetti, E. L., Dron, D., Mariotti, A., & Letolle, R. (1987). Geochemical and biogeochemical observations on the biological communities associated with fluid venting in Nankai Trough and Japan Trench subduction zones. *Earth and planetary science letters* **83**(1): 343-355.
- Bourcier, W.L., & Barnes, H.L. (1987). Ore solution chemistry - VII. Stabilities of chloride and bisulfide complexes of zinc to 350°C. *Economic Geology* **82**: 1839-1863.
- Bourcier, W. L., Knauss, K. G., & Jackson, K. J. (1993). Aluminum hydrolysis constants to 250 C from boehmite solubility measurements. *Geochimica et cosmochimica acta* **57**(4): 747-762.
- Boye, M., van den Berg, C. M., de Jong, J., Leach, H., Croot, P., & de Baar, H. J. (2001). Organic complexation of iron in the Southern Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **48**(6): 1477-1497.
- Boye, M., Nishioka, J., Croot, P. L., Laan, P., Timmermans, K. R., & de Baar, H. J. (2005). Major deviations of iron complexation during 22 days of a mesoscale iron enrichment in the open Southern Ocean. *Marine chemistry* **96**(3): 257-271.

- Boyle, E., Collier, R., Dengler, A. T., Edmond, J. M., Ng, A. C., & Stallard, R. F. (1974). On the chemical mass-balance in estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **38**(11): 1719-1728.
- Boyle, E.; Sclater, F.; & Edmond, J. (1977). The Distribution of Dissolved Copper in the Pacific. *Earth and Planetary Science Letters* **37**: 38-54.
- Breier, J. A., Toner, B. M., Fakra, S. C., Marcus, M. A., White, S. N., Thurnherr, A. M., & German, C. R. (2012). Sulfur, sulfides, oxides and organic matter aggregated in submarine hydrothermal plumes at 9 50' N East Pacific Rise. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **88** : 216-236.
- Brendel, P. J., & Luther, G. W. I. (1995). Development of a gold amalgam voltammetric microelectrode for the determination of dissolved Fe, Mn, O<sub>2</sub>, and S(-II) in porewaters of marine and freshwater sediments. *Environmental Science & Technology* **29**(3): 751-761.
- Brooks, J. M., Kennicutt, M. C., Fisher, C. R., Macko, S. A., Cole, K., Childress, J. J., Bidigare, R.R., & Vetter, R. D. (1987). Deep-sea hydrocarbon seep communities: evidence for energy and nutritional carbon sources. *Science* **238**(4830): 1138-1142.
- Brooks, J.M., Wiesenberg, D.A., Roberts, H., Caney, R.S., MacDonald, I.R., Fisher, C.R., Guinasso Jr., N.L., Sager, W.W., McDonald, S.J., Burke Jr., R.A., Ahron, P., & Bright, T.J. (1990). Salt, seeps and symbiosis in the Gulf of Mexico: a preliminary report of deep-water discoveries using DSV ALVIN. *Eos, Transactions, American Geophysical Union* **71**: 1772-1773.
- Brugger, J., Etschmann, B., Liu, W., Testemale, D., Hazemann, J. L., Emerich, H., van Beek, W., & Proux, O. (2007). An XAS study of the structure and thermodynamics of Cu (I) chloride complexes in brines up to high temperature (400° C, 600bar). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**(20): 4920-4941.
- Bruland, K.W. (1980). Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel and copper in the North Pacific. *Earth and planetary sciences letters* **47**: 189-192.
- Bruland, K.W. (1983). Trace elements in sea water. In Chemical Oceanography, Riley, J.P. & Chester, R. (eds) **8**: 157-220. London: Academic Press.
- Bruland, K. W., & Franks, R. P. (1983). Mn, Ni, Cu, Zn and Cd in the western North Atlantic. In *Trace metals in sea water* (pp. 395-414). Springer US.
- Budd, M. S., & Bewick, H. A. (1952). Photometric determination of sulfide and reducible sulfur in alkalies. *Analytical Chemistry* **24**(10): 1536-1540.
- Buffle, J., & Leppard, G. G. (1995). Characterization of aquatic colloids and macromolecules. 1. Structure and behavior of colloidal material. *Environmental science & technology* **29**(9): 2169-2175.
- Buffle, J., Horvai, G., *In Situ Monitoring of Aquatic Systems: Chemical Analysis and Speciation*, new Ed., John Wiley & Sons Ltd, 2001.
- Bura-Nakic, E., Róka, A., Ciglenceki, I., & Inzelt, G. (2009). Electrochemical nanogravimetric studies of sulfur/sulfide redox processes on gold surface. *Journal of Solid State Electrochemistry* **13**(12): 1935-1944.
- Butterfield, D. A., Massoth, G. J., McDuff, R. E., Lupton, J. E., & Lilley, M. D. (1990). Geochemistry of hydrothermal fluids from Axial Seamount hydrothermal emissions study vent field, Juan de Fuca Ridge: Subseafloor boiling and subsequent fluid-rock interaction. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978-2012)* **95**(B8): 12895-12921.
- Butterfield, D. A., McDuff, R. E., Mottl, M. J., Lilley, M. D., Lupton, J. E., & Massoth, G. J. (1994). Gradients in the composition of hydrothermal fluids from the Endeavour segment vent field: Phase separation and brine loss. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978-2012)* **99**(B5): 9561-9583.
- Butterfield, D. A., Jonasson, I. R., Massoth, G. J., Feely, R. A., Roe, K. K., Embley, R. E., Holden, J.F., McDuff, R.E., Lilley, M.D., & Delaney, J. R. (1997). Seafloor eruptions and evolution of hydrothermal fluid chemistry. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **355**(1723): 369-386.

Byrne, R. H. (1996). Specific Problems in the Measurement and Interpretation of Complexation Phenomena in Seawater. *Pure and Applied Chemistry* **68**: 1639-1656.

## C

---

Cabanes, D., Waeles, M., Salaun, P., Sarradin, P.M., & Riso, R. (2010). Etude de faisabilité de l'analyse "in-situ" du Cu et d'As par méthodes électrochimiques sur micro et macro électrodes solides en milieu hydrothermal. Cas du cuivre sur macro électrode d'Or. *Contrat 10/2 211 311, Rapport intermédiaire*.

Campbell, A. C., & Gieskes, J. M. (1984). Water column anomalies associated with hydrothermal activity in the Guaymas Basin, Gulf of California. *Earth and planetary science letters* **68**(1): 57-72.

Campbell, A. C., Gieskes, J. M., Lupton, J. E., & Lonsdale, P. F. (1988). Manganese geochemistry in the Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**(2): 345-357.

Cannat, M. (1993). Emplacement of mantle rocks in the seafloor at mid-ocean ridges, *Journal of Geophysical Research* **98**: 4163-4172.

Cannat, M., Briaies, A., Deplus, C., Escartín, J., Georgen, J., Lin, J., Mercouriev, S., Meyzen, C., Muller, M., Pouliquen, G., Rabain, A. & da Silva, P. (1999). Mid-Atlantic Ridge–Azores hotspot interactions: along-axis migration of a hotspot-derived event of enhanced magmatism 10 to 4 Ma ago. *Earth and Planetary Science Letters*, *173*(3), 257-269.

Cannat, M., & Silantiev, S. (2007). Fiche 5, fiches scientifiques de l'Ifremer mission Serpentine, <http://www.ifremer.fr/serpentine/fiches/fiche5.htm>.

Carlson, C.; & Ducklow, H. (1995). Dissolved Organic Carbon in the Upper Ocean of the Central Equatorial Pacific Ocean, 1992: Daily and Finescale Vertical Variations. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **42**: 639-656.

Carney, R.S. (1994). Consideration of the oasis analogy for chemosynthetic communities at Gulf of Mexico hydrocarbon vents. *Geo-Marine Letters* **14**: 149-159.

Chanudet, V., Filella, M., & Quentel, F. (2006). Application of a Simple Voltammetric Method to the Determination of Refractory Organic Substances in Freshwaters. *Analytical Chimica Acta* **569**: 244-249.

Chapman, C. S., & van den Berg, C. M. (2007). Anodic stripping voltammetry using a vibrating electrode. *Electroanalysis* **19**(13): 1347-1355.

Charlou, J. L., Bougault, H., Appriou, P., Nelsen, T., & Rona, P. (1991). Different TDM/CH<sub>4</sub> hydrothermal plume signatures: TAG site at 26° N and serpentinized ultrabasic diapir at 15° 05' N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**(11) : 3209-3222.

Charlou, J. L., Fouquet, Y., Bougault, H., Donval, J. P., Etoubleau, J., Jean-Baptiste, P., Dapoigny, A., Appriou, P., & Rona, P. A. (1998). Intense CH<sub>4</sub> plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the 15° 20' N fracture zone and the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**(13): 2323-2333.

Charlou, J.L., Donval, J.P., Douville, E., Jean-Baptiste, P., Radford-Knoery, J., Fouquet, Y., Dapoigny, A., & Stievenard, M. (2000). Compared geochemical signatures and the evolution of Menez Gwen and Lucky Strike hydrothermal fluids. *Chemical geology* **171**: 49-75.

Charlou, J. L., J. P. Donval, Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., & Holm, N. (2002). Geochemistry of high H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chemical Geology* **191**: 345-359.

Charlou J.L., Donval J.P., Zitter T., Roy N., Jean-Baptiste P., Foucher J.P., Woodside J., MEDINAULT Scientific Party (2003). Evidence of methane venting and geochemistry of brines on mud volcanoes of the eastern Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research I* **50**: 941-958.

- Chau, Y.; Gächter, R.; Lum-Shue-Chan, K. (1974). Determination of the Apparent Complexing Capacity of Lake Waters. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* **31**: 1515-1519.
- Chen, Q. W., & Bahnemann, D. W. (2000). Reduction of carbon dioxide by magnetite: implications for the primordial synthesis of organic molecules. *Journal of the American Chemical Society*, **122**(5): 970-971.
- Chen, K. Y., & Morris, J. C. (1972). Kinetics of oxidation of aqueous sulfide by oxygen. *Environmental Science & Technology* **6**(6) : 529-537.
- Chester, R. (1990). *Marine Geochemistry*. Springer Netherlands.
- Chevaldonné, P., Desbruyères, D., & Haïtre, M. L. (1991). Time-series of temperature from three deep-sea hydrothermal vent sites. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* **38**(11): 1417-1430.
- Chiba, H., Masuda, H., Lee, S. Y., & Fujioka, K. (2001). Chemistry of hydrothermal fluids at the TAG active mound, MAR 26 N, in 1998. *Geophysical research letters* **28**(15): 2919-2922.
- Childress, J.J., & Fisher, C.R. (1992). The biology of hydrothermal vent animals: physiology, biochemistry and autotrophic symbioses. *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review* **30**: 337-441.
- Childress, J. & Girguis, P. (2011). The Metabolic Demands of Endosymbiotic Chemoautotrophic Metabolism on Host Physiological Capacities. *Journal of Experimental Biology* **214** : 312-325.
- Chin, C. S., Coale, K. H., Kenneth, E., Elrod, V.A., Johnson, K.S., Massoth, G.J., & Baker, E.T. (1994). In situ observations of dissolved iron and manganese in hydrothermal vent plumes, Juan de Fuca Ridge. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **99**(B3): 4969-4984.
- Ciglenc̆ki, I., Kodba, Z., & Ćosović, B. (1996). Sulfur species in Rogoznica lake. *Marine chemistry* **53**(1): 101-110.
- Cline, J. D. (1969). Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnology and Oceanography* **14**: 454-458.
- Coale, K. H., & Bruland, K. W. (1988). Copper complexation in the Northeast Pacific. *Limnology and Oceanography* **33**(5): 1084-1101.
- Coale, K. H., Chin, C. S., Massoth, G. J., Johnson, K. S., & Baker, E. T. (1991). In situ chemical mapping of dissolved iron and manganese in hydrothermal plumes. *Nature* **352** : 325-328.
- Colaco, A., Bustamante, P., Fouquet, Y., Sarradin, P. M., & Serrao-Santos, R. (2006). Bioaccumulation of Hg, Cu, and Zn in the Azores triple junction hydrothermal vent fields food web. *Chemosphere* **65**(11): 2260-2267.
- Comita, P. B., & Gagosian, R. B. (1984). Suspended particulate organic material from hydrothermal vent waters at 21° N. *Nature* **307**: 450-453.
- Company, R., Serafim, A., Bebianno, M.J., Cosson, R., Shillito, B., & Fiala-Médioni, A. (2004). Effect of cadmium, copper and mercury on antioxidant enzyme activities and lipid peroxidation in the gills of the hydrothermal vent mussel *Bathymodiolus azoricus*. *Marine Environmental Research* **58**: 377-381.
- Cooper, M. J., Elderfield, H., & Schultz, A. (2000). Diffuse hydrothermal fluids from Lucky Strike hydrothermal vent field: Evidence for a shallow conductively heated system. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978-2012)* **105**(B8): 19369-19375.
- Corliss, J. B. (1971). The Origin of Metal-Bearing Submarine Hydrothermal Solutions. *Journal of Geophysical Research* **76**(33): 8128-8138.
- Corselli C., & Basso D. (1996). First evidence of benthic communities based on chemosynthesis on the Napoli mud volcano (Eastern Mediterranean). *Marine geology* **132**: 227-239.
- Cosson, R. P., & Vivier, J. P. (1997). Interactions of metallic elements and organisms within hydrothermal vents. *Cahiers de biologie marine* **38**(1): 43-50.

- Cowen, J. P., Massoth, G. J., & Baker, E. T. (1986). Bacterial scavenging of Mn and Fe in a mid-to far-field hydrothermal particle plume. *Nature*, **322**: 169-171.
- Cowen, J. P., Massoth, G. J., & Feely, R. A. (1990). Scavenging rates of dissolved manganese in a hydrothermal vent plume. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* **37**(10): 1619-1637.
- Cosson, R. P., Thiébaud, É., Castrec-Rouelle, M., Colaço, A., Martins, I., Sarradin, P. M., & Bebianno, M. J. (2008). Spatial variation of metal bioaccumulation in the hydrothermal vent mussel *Bathymodiolus azoricus*. *Marine environmental research* **65**(5): 405-415.
- Cowen, J.P., Wen, X., Popp, B.N. (2002). Methane in aging hydrothermal plumes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**(20): 3563-3571
- Crerar D.A. & Barnes H.L. (1976). Ore solution chemistry: V. solubilities of chalcopyrite and chalcocite assemblages in hydrothermal solution at 200°C to 350°C. *Economic Geology* **71**: 772-794.
- Croot, P. L., Moffett, J. W., & Luther, G. W. (1999). Polarographic Determination of Half-wave Potentials for Copper-organic Complexes in Seawater. *Marine Chemistry* **67**: 219-232.
- Cruse, A. M., & Seewald, J. S. (2006). Geochemistry of low-molecular weight hydrocarbons in hydrothermal fluids from Middle Valley, northern Juan de Fuca Ridge. *Geochimica et cosmochimica acta* **70**(8): 2073-2092.
- Cullen, J. T. (2006). On the nonlinear relationship between dissolved cadmium and phosphate in the modern global ocean: Could chronic iron limitation of phytoplankton growth cause the kink? *Limnology and oceanography* **51**(3): 1369-1380.
- Curry, J. R., & Moore, D. G. (1982). Introduction to the Guaymas Slope and laminated diatomite symposium. *Initial reports of the deep sea drilling project* **64**(2): 1179-1181.
- Cuvellier, D., Sarradin, P. M., Sarrazin, J., Colaço, A., Copley, J. T., Desbruyères, D., Glover, A.G., Santos R.S., & Tyler, P. A. (2011). Hydrothermal faunal assemblages and habitat characterisation at the Eiffel Tower edifice (Lucky Strike, Mid-Atlantic Ridge). *Marine Ecology* **32**(2) : 243-255.

## D

---

- Dange, C. (2002). *Etude du comportement des éléments traces en milieu estuarien: approche expérimentale et modélisation: Application à l'étude de la spéciation de Cd, Co et Cs dans les estuaires majeurs français (Seine, Loire, Gironde, Rhône)* (Doctoral dissertation, Université de Reims Champagne-Ardenne).
- Davis P.H. et Spies R.B. (1980). Infaunal benthos of a natural petroleum seep: study of community structure. *Marine Biology* **59**: 31-41.
- Davydov, M.P., Aleksandrov, P.A., Perova, E. N., & Semkova, T.A. (2007). Ferromanganese deposits in the Ashadze-1 hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 12° 58'N). *Doklady Earth Sciences* **415**(2): 954-960 MAIK Nauka/Interperiodica.
- Dean, W., Pride, C., & Thunell, R. (2004). Geochemical cycles in sediments deposited on the slopes of the Guaymas and Carmen Basins of the Gulf of California over the last 180 years. *Quaternary Science Reviews* **23**(16): 1817-1833.
- De Busserolles, F., Sarrazin, J., Gauthier, O., Gélinas, Y., Fabri, M. C., Sarradin, P. M., & Desbruyeres, D. (2009). Are spatial variations in the diets of hydrothermal fauna linked to local environmental conditions? *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **56**(19): 1649-1664.
- De la Lanza-Espino, G., & Soto, L. A. (1999). Sedimentary geochemistry of hydrothermal vents in Guaymas Basin, Gulf of California, Mexico. *Applied geochemistry* **14**(4): 499-510.

- De Lange, G.L., Middleburg, J.J., Van Der Weijden, C.H., Luther III, G.W., Hydes, D.J., Woittiez, J.R.W., & Klinkhammer G.P. (1990). Composition of anoxic hypersaline brines in the Tyro and Bannock basins, eastern Mediterranean. *Marine Chemistry* **31**: 63-88.
- DeLeon, E. R., Stoy, G. F., & Olson, K. R. (2012). Passive loss of hydrogen sulfide in biological experiments. *Analytical biochemistry* **421**(1): 203-207.
- Demina, L. L., Galkin, S. V., & Shumilin, E. N. (2009). Bioaccumulation of some trace elements in the biota of hydrothermal fields of the Guaymas Basin (Gulf of California). *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* **61**(1): 31-45.
- Demina, L. L., & Lisitzin, A. P. (2013, April). Role of global biological filters in geochemical migration of trace elements in the ocean: Comparative estimation. *Doklady Earth Sciences* **449**(2): 469-473. SP MAIK Nauka/Interperiodica.
- Depledge, M. H., Aagaard, A., & Györkös, P. (1995). Assessment of trace metal toxicity using molecular, physiological and behavioural biomarkers. *Marine Pollution Bulletin* **31**(1) : 19-27.
- Desbruyères, D., & Toulmond, A. (1998). A new species of hesionid worm, *Hesioeca methanicola* sp. nov. (Polychaeta: Hesionidae), living in ice-like methane hydrates in the deep Gulf of Mexico. *Cahiers de biologie marine* **39**(1) : 93-98.
- Desbruyères, D., Biscoito, M., Caprais, J. C., Colaço, A., Comtet, T., Crassous, P., & Vangriesheim, A. (2001). Variations in deep-sea hydrothermal vent communities on the Mid-Atlantic Ridge near the Azores plateau. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **48**(5): 1325-1346.
- Di Meo-Savoie, C. A., Luther III, G. W., & Cary, S. C. (2004). Physicochemical characterization of the microhabitat of the epibionts associated with *Alvinella pompejana*, a hydrothermal vent annelid. *Geochimica et cosmochimica acta* **68**(9): 2055-2066.
- Donat, J. R., & Bruland, K. W. (1995). Trace elements in the oceans. *Trace elements in natural waters*. CRC, 247-281.
- Douville E., Charlou J.-L., Oelkers E.H., Bienvenu P., Colon C.F.J., Donval J.P., Fouquet Y., Prieur D., Appriou P. (2002). The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chemical Geology* **184**(1-2): 37-48.
- Duce, R. A., & Tindale, N. W. (1991). Chemistry and biology of iron and other trace metals. *Limnology and Oceanography* **36**(8): 1715-1726.
- Dunk, R. M., & Mills, R. A. (2006). The impact of oxic alteration on plume-derived transition metals in ridge flank sediments from the East Pacific Rise. *Marine geology* **229**(3): 133-157.
- Dupont, C. L., Moffett, J. W., Bidigare, R. R., & Ahner, B. A. (2006). Distributions of dissolved and particulate biogenic thiols in the subarctic Pacific Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **53**(12): 1961-1974.
- Dyrssen, D. (1988). Sulfide complexation in surface seawater. *Marine Chemistry* **24**(2): 143-153.

## E

---

- Edgcomb, V. P., S. J. Molyneux, Saito, M.A., Lloyd, K., Böer, S., Wirsén, C.O., Atkins, M.S., & Teske, A. (2004). Sulfide ameliorates metal toxicity for deep-sea hydrothermal vent archaea. *Applied and Environmental Microbiology* **70**(4): 2551-2555.
- Edmond, J. M., C. Measures, McDuff, R.E., Chan, L.H., Collier, R., & Grant, B. (1979). Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: The Galapagos data. *Earth and Planetary Science Letters* **46**(1): 1-18.

- Edmond, J. M., von Damm, K. L., & McDuff, R. E. (1982). Chemistry of hot springs on the East Pacific Rise and their effluent dispersal. *Nature*, **297**: 187-191.
- Edmond, J. M., Campbell, A. C., Palmer, M. R., Klinkhammer, G. P., German, C. R., Edmonds, H. N., Elderfield, H., Thompson, G., & Rona, P. (1995). Time series studies of vent fluids from the TAG and MARK sites (1986, 1990) Mid-Atlantic Ridge: a new solution chemistry model and a mechanism for Cu/Zn zonation in massive sulphide orebodies. *Geological Society, London, Special Publications* **87**(1): 77-86.
- Edmond (2010). Diversity of Hydrothermal Systems on slow spreading ocean ridges. *Geophysical monograph series* 188
- Edmonds, H. N., German, C. R., Green, D. R. H., Huh, Y., Gamo, T., & Edmond, J. M. (1996). Continuation of the hydrothermal fluid chemistry time series at TAG, and the effects of ODP drilling. *Geophysical research letters* **23**(23): 3487-3489.
- Edmonds, H. N., & German, C. R. (2004). Particle geochemistry in the Rainbow hydrothermal plume, Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**(4): 759-772.
- Elderfield H. & Schultz A. (1996). Mid-ocean ridge hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **24**: 191-224.
- Ellwood, M. J., & van den Berg, C. M. (2001). Determination of organic complexation of cobalt in seawater by cathodic stripping voltammetry. *Marine Chemistry* **75**(1): 33-47.
- Eskilsson, H., Haraldsson, C., & Jagner, D. (1985). Determination of nickel and cobalt in natural waters and biological material by reductive chronopotentiometric stripping analysis in a flow system without sample deoxygenation. *Analytica Chimica Acta* **175**: 79-88.
- Etschmann, B. E., Liu, W., Testemale, D., Müller, H., Rae, N. A., Proux, O., Hazemann, J.L., & Brugger, J. (2010). An *in situ* XAS study of copper (I) transport as hydrosulfide complexes in hydrothermal solutions (25-592° C, 180-600bar): Speciation and solubility in vapor and liquid phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**(16): 4723-4739.

## F

---

- Feely, R.A., Lewison, M., Massoth, G.J., Robert-Baldo, G., Lavelle, J. W., Byrne, R.H., von Damm, K.L., & Curl, H.C. (1987). Composition and dissolution of black smoker particulates from active vents on the Juan de Fuca Ridge. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978-2012)*, **92**(B11), 11347-11363.
- Feely, R.A., Massoth, G.J., Baker, E.T., Lebon, G.T., & Geiselman, T.L. (1992). Tracking the dispersal of hydrothermal plumes from the Juan de Fuca Ridge using suspended matter compositions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978-2012)* **97**(B3): 3457-3468.
- Feely R.A., Gendron J.F., Baker E.T., & Lebon G.T. (1994). Hydrothermal plumes along the East Pacific Rise, 8°40' to 11°50'N: particle distribution and composition. *Earth and Planetary Science Letters* **128**(1):19-36.
- Feely, R. A., Baker, E. T., Lebon, G. T., Gendron, J. F., Massoth, G. J., & Mordy, C. W. (1998). Chemical variations of hydrothermal particles in the 1996 Gorda Ridge Event and chronic plumes. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **45**(12): 2637-2664.
- Field, M.P. & Sherrell, R.M. (2000). Dissolved and particulate Fe in a hydrothermal plume at 9°45'N, East Pacific Rise: slow Fe(II) oxidation kinetics in Pacific plumes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**: 33-42.
- Fisher A.T. & Becker K. (1991). Heat flow, hydrothermal circulation and basalt intrusions in the Guaymas Basin, Gulf of California. *Earth and planetary science letters* **103**(1-4): 84-99.

- Florence, T. M. & 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**(3): 151-158.
- Fouquet, Y., von Stackelberg, U., Charlou, J. L., Donval, J. P., Foucher, J. P., Erzinger, J., Herzig, P., Mühe, R., Wiedicke, M., Soakai, S. & Whitechurch, H. (1991). Hydrothermal activity in the Lau back-arc basin: Sulfides and water chemistry. *Geology* **19**(4): 303-306.
- Fouquet, Y., Wafik, A., Cambon, P., Mevel, C., Meyer, G., & Gente, P. (1993). Tectonic setting and mineralogical and geochemical zonation in the Snake Pit sulfide deposit (Mid-Atlantic Ridge at 23 degrees N). *Economic geology* **88**(8) : 2018-2036.
- Fouquet, Y., Ondreas, H., Charlou, J. L., Donval, J. P., Radfordknoery, J., Costa, I., Lourenco, N., & Tivey, M. K. (1995). Atlantic lava lakes and hot vents. *Nature* **377**(6546): 201-201.
- Fouquet, Y., Barriga, F., Charlou J.L, Elderfield H., German C.R., Ondreas H., Parson L, Radford-Knoery J., Relvas J., Ribeiro A., Schultz A., Apprioual R., Cambon P., Costa I., Donval J.P., Douville E., Landure J., Normand A., Pelle H., & Ponsovera E.. FLORES diving cruise with Nautila near the Azores - First dives on the Rainbow field: hydrothermal seawater/mantle interaction (1998) *InterRidge News* **7**(1): 24-28. Open Access version : <http://archimer.ifremer.fr/doc/00070/18133/>
- Foustoukos, D. I., Savov, I. P., & Janecky, D. R. (2008). Chemical and isotopic constraints on water/rock interactions at the Lost City hydrothermal field, 30 N Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**(22): 5457-5474.
- Francheteau, J., Needham, H.D., Choukroune, P., Juteau, T., Seguret, M., Ballard, R.D., Fox, P.J., Normark, W., Carranza, X, Cordoba, D., Guerrero, J., Rangin, C., Bougault, H., Cambon, P., Hekinian, R. (1979). Massive deep-sea sulphide ore deposits discovered on the East Pacific Rise. *Nature (Macmillan Journals)* **277**(5697) : 523-528
- Fujikura, K., Kojima, S., Tamaki, K., Maki, Y., Hunt, J., & Okutani, T. (1999). The deepest chemosynthesis-based community yet discovered from the hadal zone, 7426 m depth in the Japan Trench. *Marine Ecology Process Series* **190**: 17-26.
- Fulton, J. L., Hoffmann, M. M., & Darab, J. G. (2000). An X-ray absorption fine structure study of copper (I) chloride coordination structure in water up to 325 C. *Chemical Physics Letters* **330**(3): 300-308.

## G

---

- Gablina, I. F., Semkova, T. A., Stepanova, T. V., & Gor'kova, N. V. (2006). Diagenetic alterations of copper sulfides in modern ore-bearing sediments of the Logatchev-1 hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge 14 45' N). *Lithology and Mineral Resources* **41**(1): 27-44.
- Gallant, R. M., & Von Damm, K. L. (2006). Geochemical controls on hydrothermal fluids from the Kaiei and Edmond vent fields, 23-25 S, Central Indian Ridge. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **7**(6): Q06018.
- Gamo, T., Masuda, H., Yamanaka, T., Okamura, K., Ishibashi, J., Nakayama, E., ... & Sano, Y. (2004). Discovery of a new hydrothermal venting site in the southernmost Mariana Arc: Al-rich hydrothermal plumes and white smoker activity associated with biogenic methane. *Geochemical journal* **38**(6): 527-534.
- Gamo, T., Okamura, K., Charlou, J. L., Urabe, T., Auzende, J. M., Ishibashi, J., Shitashima, K. & Chiba, H. (1997). Acidic and sulfate-rich hydrothermal fluids from the Manus back-arc basin, Papua New Guinea. *Geology* **25**(2): 139-142.
- Gamo, T., Ishibashi, J., Tsunogai, U., Okamura, K., & Chiba, H. (2006). Unique Geochemistry of Submarine Hydrothermal Fluids from Arc-Back-Arc Settings of the Western Pacific. In Christie, D. M., Fisher, C. R., Lee, S. M., & Givens, S., *Back-arc Spreading Systems: Geological, Biological, Chemical, and Physical Interactions* **166**: 1-303. American Geophysical Union.

- Gao, X., Zhang, Y., & Weaver, M. J. (1992). Adsorption and electrooxidative pathways for sulfide on gold as probed by real-time surface-enhanced Raman spectroscopy. *Langmuir* **8**(2): 668-672.
- Gay, A., & Berndt, C. (2007). Cessation/reactivation of polygonal faulting and effects on fluid flow in the Vøring Basin, Norwegian Margin. *Journal of the Geological Society* **164**(1): 129-141.
- Geret, F., Rouse, N., Riso, R., Sarradin, P. M., & Cosson, R. P. (1998). Metal compartmentalization and metallothionein isoforms in mussels from the Mid-Atlantic Ridge; preliminary approach to the fluid-organism relationship. *Cahiers de Biologie Marine* **39**: 3-4.
- Geret, F., Riso, R., Sarradin, P. M., Caprais, J. C., & Cosson, R. P. (2002). Metal bioaccumulation and storage forms in the shrimp, *Rimicaris exoculata*, from the Rainbow hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge); preliminary approach to the fluid-organism relationship. *Cahiers de biologie marine* **43**(1) : 43-52.
- German, C. R., Klinkhammer, G. P., Edmond, J. M., Mura, A., & Elderfield, H. (1990). Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean. *Nature* **345**(6275): 516-518.
- German, C. R., Campbell, A. C., & Edmond, J. M. (1991). Hydrothermal scavenging at the Mid-Atlantic Ridge: modification of trace element dissolved fluxes. *Earth and Planetary Science Letters* **107**(1): 101-114.
- German C.R., Richards K.J., Rudnicki M.D., Lam M.M., Charlou J.L., FLAME Scientific Party (1998). Topographic control of a dispersing hydrothermal plume. *Earth and Planetary Science Letters* **156**: 267-273.
- German C.R., Thurnherr A.M., Knoery J., Charlou J.-L., Jean-Baptiste P., Edmonds H.N. (2010). Heat, volume and chemical fluxes from submarine venting: a synthesis of results from the Rainbow hydrothermal vent field, 36°N MAR. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **5**(4): 518-527.
- German, C. R., Campbell, A. C., & Edmond, J. M. (1991). Hydrothermal scavenging at the Mid-Atlantic Ridge: modification of trace element dissolved fluxes. *Earth and Planetary Science Letters* **107**(1): 101-114.
- GESAMP (1987), Land/sea boundary flux of contaminants: contribution from rivers. *Unesco* **32**, 172p.
- Gibbon-Walsh, K. B. (2011). *Speciation of trace metals and metalloids in natural waters using the vibrating gold microwire electrode* (Doctoral dissertation, University of Liverpool).
- Gibbon-Walsh, K., Salaün, P., & van den Berg, C. M. (2012). Pseudopolarography of copper complexes in seawater using a vibrating gold microwire electrode. *The Journal of Physical Chemistry A* **116**(25): 6609-6620.
- Gledhill, M. & van den Berg, C. M. (1994). Determination of complexation of iron (III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry. *Marine Chemistry* **47**(1): 41-54.
- Godfrey, L.V., Mills, R., Elderfield, H., & Gurvich, E. (1994). Lead behaviour at the TAG hydrothermal vent field, 26 N, Mid-Atlantic Ridge. *Marine chemistry* **46**(3): 237-254.
- Goffredi, S.K., Orphan, V.J., Rouse, G.W., Jahnke, L., Embaye, T., Turk, K., Lee, R. & Vrijenhoek, R. C. (2005). Evolutionary innovation: a bone-eating marine symbiosis. *Environmental Microbiology* **7**(9): 1369-1378.
- Goldfarb, M.S., Converse, D.R., Holland, H.D., & Edmond, J.M. (1983). The genesis of hot spring deposits on the East Pacific Rise, 21 N. *Economic Geology Monogr* **5**: 184-197.
- Goldhaber, M.B.; Kaplan, I.R.. The sulfur cycle, *in*: Goldberg, E.D. (Ed.) (1974). *Marine chemistry. The sea: ideas and observations on progress in the study of the seas* **5**: 569-655.
- Goodwin, L. R., Francom, D., Urso, A., & Dieken, F. P. (1988). Determination of trace sulfides in turbid waters by gas dialysis/ion chromatography. *Analytical Chemistry* **60**(3): 216-219.
- Grassle, J.F. & Maciolek, N.J. (1992). Deep-Sea Species Richness: Regional and Local Diversity Estimates from Quantitative Bottom Samples. *The American Naturalist* **139**(2): 313-341.

Gru, C., Legoff, H., Narcon, S., Sarradin, P.M., Caprais, J.C., & Lallier, F. (1998). Determination of reduced sulfur compounds by high-performance liquid chromatography in hydrothermal seawater and body fluids from *Riftia pachyptila*. *Analyst* **123**: 1289-1293.

## H

---

Haase, K.M., Petersen, S., Koschinsky, A., Seifert, R., Devey, C.W., Keir, R., Lackschewitz, K.S., Melchert, B., Perner, M., Schmale, O., Süling, J., Dubilier, N., Zielinski, F., Fretzdorff, S., Garbe-Schönberg, D., Westernströer, U., German, C.R., Shank, T.M., Yoerger, D., Giere, O., Kuever, J., Marbler, H., Mawick, J., Metrens, C., Stöber, U., Walter, M., Ostertag-Henning, C., Paulick, H., Peters, M., Strauss, H., Sander, S., Stecher, J., Warmuth, M., & Weber, S. (2007). Young volcanism and related hydrothermal activity at 5 S on the slow-spreading southern Mid-Atlantic Ridge. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **8**(11): Q11002.

Hannington, M.D., Jonasson, I.R., Herzig, P. & Petersen, S. (1995). Physical and chemical processes of seafloor mineralization at Mid-Ocean Ridges. In *Seafloor Hydrothermal Systems: physical, chemical, biological and geological interactions*, Geophysical monograph series **91**: 115-157.

Hawkes, J. A., Gledhill, M., Connelly, D. P., & Achterberg, E. P. (2013). The stabilisation and transportation of dissolved iron from high temperature hydrothermal vent systems. *Earth and Planetary Science Letters*.

Haymon, R. M., & Kastner, M. (1981). Hot spring deposits on the East Pacific Rise at 21 N: preliminary description of mineralogy and genesis. *Earth and Planetary Science Letters* **53**(3): 363-381.

Haymon, R. M. (1983). Hydrothermal deposition on the East Pacific Rise at 21 N. *Journal of Geochemical Exploration* **19**(1): 493-495.

He, Y., Zheng, Y., & Locke, D. C. (2002). Differential pulse cathodic stripping voltammetric determination of nanomolar levels of dissolved sulfide applicable to field analysis of groundwater. *Analytica Chimica Acta* **459**(2): 209-217.

Hekinian, R., Fevrier, M., Bischoff, J.L., Picot, P., & Shanks, W.C. (1980). Sulfide Deposits from the East Pacific Rise Near 21°N. *Science* **207**(4438): 1433-1444.

Hekinian, R., Fevrier, M., Avedik, F., Cambon, P., Charlou, J. L., Needham, H. D., Raillard, J., Boulegue, J., Merlivat, L., Moinet, A., Manganini, S., & Lange, J. (1983). East Pacific Rise near 13 N: geology of new hydrothermal fields. *Science* **219**(4590): 1321-1324.

Herndl, G. J. (1992). Marine snow in the Northern Adriatic Sea: possible causes and consequences for a shallow ecosystem. *Marine Microbial Food Webs* **6**(2): 149-172.

Hessler R.R., Sanders H.L. (1967). Faunal diversity in the deep-sea. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* **14**(1): 65-70.

Hessler, R.R. & Smithey Jr, W.M. (1983). The distribution and community structure of megafauna at the Galapagos rift hydrothermal vents. In: Rona, P.A., Bostrom, K., Laubier, L., Smith, K.L. (Eds), *Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers*, Plenum Publishing Corporation, New York, 735-770.

Holm N.G. & Charlou J.-L. (2001). Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters* **191**(1-2): 1-8.

Honjo, S., Doherty, K.W., Agrawal, Y.C., & Asper, V.L. (1984). Direct optical assessment of large amorphous aggregates (marine snow) in the deep ocean. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* **31** (1): 67-76.

Horita, J., & Berndt, M. E. (1999). Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. *Science* **285**(5430): 1055-1057.

- Hua, C., Jagner, D., & Renman, L. (1987). Automated determination of total arsenic in sea water by flow constant-current stripping analysis with gold fibre electrodes. *Analytica Chimica Acta* **201** : 263-268.
- Huerta-Diaz, M. A., de León-Chavira, F., Lares, M. L., Chee-Barragán, A., & Siqueiros-Valencia, A. (2007). Iron, manganese and trace metal concentrations in seaweeds from the central west coast of the Gulf of California. *Applied Geochemistry* **22**(7): 1380-1392.
- Humphris, S. E., Zierenberg, R. A., Mullineaux, L. S., & Thomson, R. E. (1995). *Seafloor hydrothermal systems: physical, chemical, biological, and geological interactions* **91**: 1-466. American Geophysical Union.
- Humphris, S. E., & Tivey, M. K. (2000). A synthesis of geological and geochemical investigations of the TAG hydrothermal field: Insights into fluid-flow and mixing processes in a hydrothermal system. *Special paper-Geological Society of America* **349**: 213-235.

## I

---

- Ishibashi, J. I., & Urabe, T. (1995). Hydrothermal activity related to arc-backarc magmatism in the western Pacific. In *Backarc basins: Tectonics and magmatism*, pp. 451-495.

## J

---

- Jacinto, G. S., & Van den Berg, C. M. G. (1989). Different behaviour of platinum in the Indian and Pacific Oceans. *Nature* **338**(6213) : 332-334.
- Jagner, D., Renman, L., & Stefansdottir, S. H. (1993). Determination of iron (III) and titanium (IV) as their solochrome violet RS complexes by constant-current stripping potentiometry: part 1. Automated single-point calibration method for iron (III). *Analytica chimica acta* **281**(2): 305-314.
- James, R. H., Elderfield, H., & Palmer, M. R. (1995). The chemistry of hydrothermal fluids from the Broken Spur site, 29 N Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(4): 651-659.
- James RH & Elderfield H. (1996). Dissolved and particulate trace metals in hydrothermal plumes at the Mid-Atlantic Ridge. *Geophysical Research Letters* **23**:3499-502.
- Jean-Baptiste, P., Fourré, E., Charlou, J.L., German, C.R., Radford-Knoery, J. (2004), Helium isotopes at the Rainbow hydrothermal site (Mid-Atlantic Ridge, 36°14'N). *Earth and Planetary Science Letters* **221**(1-4): 325-335
- Jeanthon, C. & Prieur, D. (1990). Susceptibility to heavy metals and characterization of heterotrophic bacteria isolated from two hydrothermal vent polychaete annelids, *Alvinella pompejana* and *Alvinella caudata*. *Applied and environmental microbiology* **56**(11): 3308-3314.
- Jeroschewski, P., Steuckart, C., & Kühn, M. (1996). An amperometric microsensor for the determination of H<sub>2</sub>S in aquatic environments. *Analytical chemistry* **68**(24): 4351-4357.
- Jia-Zhong, Z. & Whitfield, M. (1986). Kinetics of inorganic redox reactions in seawater: I. The reduction of iodate by bisulphide. *Marine Chemistry* **19**(2): 121-137.
- Jickells, T. D., An, Z. S., Andersen, K. K., Baker, A. R., Bergametti, G., Brooks, N., Cao, J.J., Boyd, P.W., Duce, R.A., Hunter, K.A., Kawahata, H., Kubilay, N., laRoche, J., Liss, P.S., Mahowald, N., Prospero, J.M., Ridgwell, A.J., Tegen, I., & Torres, R. (2005). Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. *Science* **308**(5718): 67-71.
- Johnson, K. S., Beehler, C. L., Sakamoto-Arnold, C. M., & Childress, J. J. (1986). In situ measurements of chemical distributions in a deep-sea hydrothermal vent field. *Science* **231**(4742): 1139-1141.

- Johnson, K. S., Childress, J. J., Hessler, R. R., Sakamoto-Arnold, C. M., & Beehler, C. L. (1988). Chemical and biological interactions in the Rose Garden hydrothermal vent field, Galapagos spreading center. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* **35**(10): 1723-1744.
- Jørgensen, B. B., & Kasten, S. (2006). Sulfur cycling and methane oxidation. In *Marine geochemistry* (pp. 271-309). Springer Berlin Heidelberg.
- Jørgensen, B. B. & Boetius, A. (2007). Feast and Famine—microbial Life in the Deep-sea Bed. *Nature Reviews Microbiology* **5**: 770-781.
- Juniper S.K. et Sibuet M. (1987). Cold seep benthic communities in Japan subduction zones: spatial organisation, trophic strategies and evidence for evolution. *Marine Ecology Progress Series* **40**: 115-126.

## K

---

- Kadar, E., Costa, V., Martins, I., Santos, R. S., & Powell, J. J. (2005). Enrichment in trace metals (Al, Mn, Co, Cu, Mo, Cd, Fe, Zn, Pb and Hg) of macro-invertebrate habitats at hydrothermal vents along the Mid-atlantic Ridge. *Hydrobiologia* **548**(1): 191-205.
- Kadko, D., Feely, R., & Massoth, G. (1994). Scavenging of <sup>234</sup>Th and phosphorus removal from the hydrothermal effluent plume over the North Cleft segment of the Juan de Fuca Ridge. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978-2012)* **99**(B3): 5017-5024.
- Karl, D. M., Wirsén, C. O., & Jannasch, H. W. (1980). Deep-Sea Primary Production at the Galapagos Hydrothermal Vents. *Science* **207**: 1345-1347.
- Karl, D. M., Taylor, G. T., Novitsky, J. A., Jannasch, H. W., Wirsén, C. O., Pace, N. R., Lane, D.J., Olsen, G.J., & Giovannoni, S. J. (1988). A microbiological study of Guaymas Basin high temperature hydrothermal vents. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* **35**(5): 777-791.
- Karl, D. M. (1995). Ecology of free-living, hydrothermal vent microbial communities. *The microbiology of deep-sea hydrothermal vents*, pp. 35-124.
- Kelley, D. S. (1997). Fluid evolution in slow-spreading environments. College Station, TX, ETATS-UNIS, Ocean Drilling Program.
- Kelley, D. S., Delaney, J. R., & Yoerger, D. R. (2001). Geology and venting characteristics of the Mothra hydrothermal field, Endeavour segment, Juan de Fuca Ridge. *Geology* **29**(10): 959-962.
- Kelley, D. S., Karson, J. A., Früh-Green, G. L., Yoerger, D. R., Shank, T. M., Butterfield, D. A., Hayes, J.M., Schrenk, M.O., Olson, E.J., Proskurowski, G., Jakuba, M., Bradley, A., Larson, B., Ludwig, L., Glickson, D., Buckman, K., Bradley, A.S., Brazelton, W.J., Roe, K., Elend, M.J., Delacour, A., Bernasconi, S.M., Lilley, M.D., Baross, J.A., Summons, R.E., & Sylva, S. P. (2005). A serpentinite-hosted ecosystem: the Lost City hydrothermal field. *Science* **307**(5714): 1428-1434.
- Kennicutt, M.C.II, Brooks, J.M., Bidigare, R.R., Fay, R.R., Wade, T.L., & McDonald, T.J. (1985). Vent-type taxa in a hydrocarbon seep region on the Louisiana slope. *Nature* **317**: 351-353.
- Khripounoff, A., Comtet, T., Vangriesheim, A., & Crassous, P. (2000). Near-bottom biological and mineral particle flux in the Lucky Strike hydrothermal vent area (Mid-Atlantic Ridge). *Journal of Marine Systems* **25**(2): 101-118.
- Khripounoff, A., Vangriesheim, A., Crassous, P., Segonzac, M., Lafon, V., & Warén, A. (2008). Temporal variation of currents, particulate flux and organism supply at two deep-sea hydrothermal fields of the Azores Triple Junction. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **55**(4): 532-551.
- Klevenz, V., Bach, W., Schmidt, K., Hentscher, M., Koschinsky, A., & Petersen, S. (2011). Geochemistry of vent fluid particles formed during initial hydrothermal fluid-seawater mixing along the Mid-Atlantic Ridge. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **12**(10).

- Klinkhammer, G. P. (1980). Observations of the distribution of manganese over the East Pacific Rise. *Chemical Geology* **29**(1): 211-226.
- Klinkhammer, G., Rona, P., Greaves, M., & Elderfield, H. (1985). Hydrothermal manganese plumes in the Mid-Atlantic Ridge rift valley. *Nature* **314**(6013): 727-731.
- Klinkhammer, G., Elderfield, H., Greaves, M., Rona, P., & Nelsen, T. (1986). Manganese geochemistry near high-temperature vents in the Mid-Atlantic Ridge rift valley. *Earth and planetary science letters* **80**(3): 230-240.
- Klinkhammer, G., & Hudson, A. (1986). Dispersal patterns for hydrothermal plumes in the South Pacific using manganese as a tracer. *Earth and planetary science letters* **79**(3): 241-249.
- Klitgord, K. D., Mudie, J. D., Bischoff, J. L., & Henyey, T. L. (1974). Magnetic Anomalies in the Northern and Central Gulf of California. *Geological Society of America Bulletin* **85**: 815-820.
- Klunder, M. B., Laan, P., Middag, R., De Baar, H. J. W., & Van Ooijen, J. C. (2011). Dissolved iron in the Southern Ocean (Atlantic sector). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **58**(25): 2678-2694.
- Kogut, M. B., & Voelker, B. M. (2001). Strong copper-binding behavior of terrestrial humic substances in seawater. *Environmental science & technology* **35**(6) : 1149-1156.
- Konn, C., Holm, N. G., Charlou, J. L., Donval, J. P., Dehairs, F., & Bouillon, S. (2006). Biogenic or abiogenic organics in hydrothermal fluids from ultramafic-hosted vents of the Mid Atlantic Ridge: The first step to the origin of life? *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement* **70** : 330.
- Konn, C., Charlou, J. L., Donval, J. P., Holm, N. G., Dehairs, F., & Bouillon, S. (2009). Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents. *Chemical Geology* **258**(3): 299-314.
- Koschinsky, A., Garbe-Schönberg, D., Seifert, R., Schmidt, K., & Marbler, H. (2006). Comparison of three hydrothermal vent sites at the Mid-Atlantic Ridge: which parameters control the differences in fluid chemistry. In *Geophysical Research Abstracts* **8**: 06961.
- Koschinsky, A., Garbe-Schönberg, D., Sander, S., Schmidt, K., Gennerich, H.H., & Strauss, H. (2008). Hydrothermal venting at pressure-temperature conditions above the critical point of seawater, 5°S on the Mid-Atlantic Ridge. *Geology* **36** (8): 615-618.
- Koski, R. A., Clague, D. A., & Oudin, E. (1984). Mineralogy and chemistry of massive sulfide deposits from the Juan de Fuca Ridge. *Geological Society of America Bulletin* **95**(8): 930-945.
- Koski, R. A., Jonasson, I. R., Kadko, D. C., Smith, V. K., & Wong, F. L. (1994). Compositions, growth mechanisms, and temporal relations of hydrothermal sulfide-sulfate-silica chimneys at the northern Cleft segment, Juan de Fuca Ridge. *Journal of Geophysical Research* **99**(B3) : 4813-4832.
- Kukowski N., Schülter M., Haese R.R., Hensen C., Hinkelmann R., Sibuet M. et Zabel M. (2002). Subsurface fluid flow and material transport. In De Wefer G., Billet D., Hebbeln D., Jørgensen BB., Schlüter M., Van Weering T. (eds), 2002, *Ocean Margin Systems*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 295-306.
- Kulm I.D., Suess E., Moore J.C., Carson B., Lewis B.T., Ritger S.D., Kadko D.C., Thornburg T.M., Embley R.W., Rugh W.D., Massoth G.J., Langseth M.G., Cochrane G.R. et Scamman R.L. (1986). Oregon subduction zone : venting, fauna, and carbonates. *Science* **231**: 561-566.
- Kulm, L. D., Suess, E., Thornburg, T. M., Embley, R. W., Hussong, D. M., & Resig, J. M. (1986). Fluid venting processes and their relation to tectonic styles in subduction zones of the eastern Pacific. In *International Kaiko Conference on subduction zones, Tokyo-Shimizu*.
- Kusakabe, M., Mizutani, Y., & Kometani, M. (1982). A preliminary stable isotope study of volcanic ashes discharged by the 1979 eruption of Ontake Volcano, Nagano, Japan. *Bulletin volcanologique* **45**(3): 203-209.

- Laglera, L. M., & van den Berg, C. M. (2003). Copper complexation by thiol compounds in estuarine waters. *Marine Chemistry* **82**(1): 71-89.
- Lam, P., Cowen, J. P., & Jones, R. D. (2004). Autotrophic ammonia oxidation in a deep-sea hydrothermal plume. *FEMS microbiology ecology* **47**(2): 191-206.
- Lang, S. Q., Butterfield, D. A., Lilley, M. D., Paul Johnson, H., & Hedges, J. I. (2006). Dissolved organic carbon in ridge-axis and ridge-flank hydrothermal systems. *Geochimica et cosmochimica acta* **70**(15): 3830-3842.
- Lange, B., & van den Berg, C. M. (2000). Determination of selenium by catalytic cathodic stripping voltammetry. *Analytica chimica acta* **418**(1): 33-42.
- Langmuir, C., Humphris, S., Fornari, D., Van Dover, C., Von Damm, K.L. A. M., Tivey, M.K., Colodner, D., Charlou, J.L., Desonie, D., Wilson, C., Fouquet, Y., Klinkhammer, G., & Bougault, H. (1997). Hydrothermal vents near a mantle hot spot: the Lucky Strike vent field at 37 N on the Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters* **148**(1) : 69-91.
- Lawver, L.A., Sclater, J.G., Henry, T.L., & Rogers, J. (1973). Heat flow measurements in the southern portion of the Gulf of California. *Earth and Planetary Science Letters* **19**(2): 198-208.
- Lead, J.R., & Wilkinson, K.J. (2006). Aquatic colloids and nanoparticles: current knowledge and future trends. *Environmental Chemistry* **3**(3): 159-171.
- Leal, M.F.C., & Van Den Berg, C.M. (1998). Evidence for strong copper (I) complexation by organic ligands in seawater. *Aquatic geochemistry* **4**(1): 49-75.
- Leal, M.F.C., Vasconcelos, M.T.S.D., & Van Den Berg, C.M. (1999). Copper-induced release of complexing ligands similar to thiols by *Emiliania huxleyi* in seawater cultures. *Limnology and Oceanography* **44**(7): 1750-1762.
- Le Bris N., Sarradin P.M., Birot D., Alayse-Danet A.M. (2000). A new chemical analyzer for in situ measurement of nitrate and total sulfide over hydrothermal vent biological communities. *Marine Chemistry* **72**: 1-15.
- Le Bris, N.; Sarradin, P.M.; Pennec, S. (2001). A New Deep-sea Probe for in Situ pH Measurement in the Environment of Hydrothermal Vent Biological Communities. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **48** : 1941-1951.
- Le Bris, N., Sarradin, P.M., & Caprais, J.C. (2003). Contrasted sulphide chemistries in the environment of 13 N EPR vent fauna. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **50**(6): 737-747.
- Le Bris, N., Govenar, B., Le Gall, C., & Fisher, C.R. (2006). Variability of physico-chemical conditions in 9 50' N EPR diffuse flow vent habitats. *Marine Chemistry* **98**(2): 167-182.
- Le Gall, A.C., Statham, P.J., Morley, N.H., Hydes, D.J., & Hunt, C.H. (1999). Processes influencing distributions and concentrations of Cd, Cu, Mn and Ni at the North West European shelf break. *Marine chemistry* **68**(1): 97-115.
- Le Gall, C.A., van den Berg, C.M.G. (1998). Folic acid and glutathione in the water column of the north east Atlantic. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **45**: 1903-1918.
- Levin, L.A. (2005). Ecology of cold seep sediments: interactions of fauna with flow, chemistry and microbes. *Oceanography and Marine Biology: an annual review* **43**: 1-46.
- Levin, L.A., & Mendoza, G. F. (2007). Community structure and nutrition of deep methane-seep macrobenthos from the North Pacific (Aleutian) Margin and the Gulf of Mexico (Florida Escarpment). *Marine Ecology* **28**(1): 131-151.

- Lilley, M.D., Butterfield, D.A., Olson, E.J., Lupton, J.E., Macko, S.A., & McDuff, R.E., Anomalous CH<sub>4</sub> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> concentrations at an unsedimented mid-ocean-ridge hydrothermal system (1993). *Nature* **364**: 45-47.
- Lilley, M.D., Feely, R.A., & Trefry, J.H. (1995). Chemical and biochemical transformations in hydrothermal plumes. In *Geophysical Monograph Series* **91**: 369-391.
- Loaëc, M., Olier, R., & Guezennec, J. (1997). Uptake of lead, cadmium and zinc by a novel bacterial exopolysaccharide. *Water Research* **31**(5): 1171-1179.
- Loaëc, M., Olier, R., & Guezennec, J. (1998). Chelating properties of bacterial exopolysaccharides from deep-sea hydrothermal vents. *Carbohydrate polymers* **35**(1): 65-70.
- Lonsdale, P. (1977). Clustering of suspension-feeding macrobenthos near abyssal hydrothermal vents at oceanic spreading centers. *Deep Sea Research* **24**(9) : 857-863.
- Louis, Y., Cmok, P., Omanović, D., Garnier, C., Lenoble, V., Mounier, S., & Pižeta, I. (2008). Speciation of trace metals in natural waters: The influence of an adsorbed layer of natural organic matter (NOM) on voltammetric behaviour of copper. *Analytica Chimica Acta* **606**(1) : 37-44.
- Louis, Y.; Garnier, C.; Lenoble, V.; Mounier, S.; Cukrov, N.; Omanović, D.; & Pižeta, I. (2009). Kinetic and Equilibrium Studies of Copper-dissolved Organic Matter Complexation in Water Column of the Stratified Krka River Estuary (Croatia). *Marine Chemistry* **114**: 110-119.
- Lowell, R. P., Crowell, B. W., Lewis, K. C., & Liu, L. (2008). Modeling multiphase, multicomponent processes at oceanic spreading centers. *Geophysical Monograph Series* **178**: 15-44.
- Lucia, M.; Campos, A.; & van den Berg, C. M. (1994). Determination of Copper Complexation in Sea Water by Cathodic Stripping Voltammetry and Ligand Competition with Salicylaldehyde. *Analytica Chimica Acta* **284**: 481-496.
- Ludwig, K. A., Kelley, D. S., Butterfield, D. A., Nelson, B. K., & Früh-Green, G. (2006). Formation and evolution of carbonate chimneys at the Lost City Hydrothermal Field. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**(14) : 3625-3645.
- Lupton, J. E. (1995), Hydrothermal plumes: Near and far field, in *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions*, *Geophys. Monograph Series*, vol. 91, edited by S. E. Humphris *et al.*, pp. 317-346, AGU, Washington, D. C., doi:10.1029/GM091p0317.
- Lupton, J., Butterfield, D., Lilley, M., Evans, L., Greene, R., Resing, J., Embley, R., Massoth, G., Christenson, B., de Ronde, C., Olson, E., Proskurowski, G., Nakamura, K., Schmidt, M., Stoffers, P., Worthington, T. & Hannington, M. (2005, December). Carbon Fluxes from Submarine Arc Volcanoes-examples from the Mariana and Kermadec Arcs. In *AGU Fall Meeting Abstracts* (Vol. 1, p. 1498).
- Lupton, J. (2012). Hydrothermal helium plumes in the Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012), **103**(C8): 15853-15868.
- Lustemberg, P. G., Vericat, C., Benitez, G. A., Vela, M. E., Tognalli, N., Fainstein, A. & Salvarezza, R. C. (2008). Spontaneously formed sulfur adlayers on gold in electrolyte solutions: Adsorbed sulfur or gold sulfide?. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**(30): 11394-11402.
- Luther, G. W., Ferdelman, T., & Tsamakis, E. (1988). Evidence suggesting anaerobic oxidation of the bisulfide ion in Chesapeake Bay. *Estuaries* **11**(4): 281-285.
- Luther III, G. W., & Ferdelman, T. G. (1993). Voltammetric characterization of iron (II) sulfide complexes in laboratory solutions and in marine waters and porewaters. *Environmental science & technology* **27**(6): 1154-1163.
- Luther III, G.W., Rozan, T.F., Taillefert, M., Nuzzio, D.B., Di Meo, C., Shank, T.M., Lutz, R.A. & Cary, S.C. (2001). Chemical speciation drives hydrothermal vent ecology. *Nature* **410**, 813-816.

Luther III, G. W., Findlay, A. J., MacDonald, D. J., Owings, S. M., Hanson, T. E., Beinart, R. A., & Girguis, P. R. (2011). Thermodynamics and kinetics of sulfide oxidation by oxygen: a look at inorganically controlled reactions and biologically mediated processes in the environment. *Frontiers in microbiology* **2**.

## M

---

McCollom, T.M. & Shock, E.L. (1997). Geochemical constraints on chemolithoautotrophic metabolism by microorganisms in seafloor hydrothermal systems. *Geochimica et cosmochimica acta* **61**(20): 4375-4391.

McCollom, T.M. (1999). Methanogenesis as a potential source of chemical energy for primary biomass production by autotrophic organisms in hydrothermal systems on Europa. *Journal of Geophysical Research* **104**(E12): 30729-30742.

McCollom, T.M. (2000). Geochemical constraints on primary productivity in submarine hydrothermal vent plumes. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, **47**(1): 85-101.

MacDonald, I.R., Reilly, J.F., Guinasso, N.L., Brooks, J.M., Carney, R.S., Bryant, W.A., & Bright, T.J. (1990). Chemosynthetic mussels at a brine-filled pockmark in the northern Gulf of Mexico. *Science* **248**(4959) : 1096-1099.

McQuay, E.L., Torres, M.E., Collier, R.W., Huh, C.A., & McManus, J. (2008). Contribution of cold seep barite to the barium geochemical budget of a marginal basin. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **55**(6): 801-811.

Mandernack, K. W., & Tebo, B. M. (1993). Manganese scavenging and oxidation at hydrothermal vents and in vent plumes. *Geochimica et cosmochimica acta* **57**(16): 3907-3923.

Manova, A., Strelec, M., Cacho, F., Lehotay, J., & Beinrohr, E. (2007). Determination of dissolved sulphides in waste water samples by flow-through stripping chronopotentiometry with a macroporous mercury-film electrode. *Analytica chimica acta* **588**(1): 16-19.

Martin, J.B., Kastner, M., Henry, P., Le Pichon, X., & Lallemand, S. (1996). Chemical and isotopic evidence for sources of fluids in a mud volcano field seaward of the Barbados accretionary wedge. *Journal of Geophysical Research* **101**: 325-345.

Martin, S. (2010). Precipitation and dissolution of iron and manganese oxides. In Grassian, V. H. (Ed.). *Environmental catalysis*. CRC Press.

Massoth, G. J., Baker, E. T., Feely, R. A., Lupton, J. E., Collier, R. W., Gendron, J. F., Roe, K.K., Maenner, S.M., & Resing, J. A. (1998). Manganese and iron in hydrothermal plumes resulting from the 1996 Gorda Ridge Event. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **45**(12): 2683-2712.

Massoth, G. J., De Ronde, C. E., Lupton, J. E., Feely, R. A., Baker, E. T., Lebon, G. T., & Maenner, S. M. (2003). Chemically rich and diverse submarine hydrothermal plumes of the southern Kermadec volcanic arc (New Zealand). *Geological Society, London, Special Publications* **219**(1): 119-139.

Masuzawa, T., Handa, N., Kitagawa, H., & Kusakabe, M. (1992). Sulfate reduction using methane in sediments beneath a bathyal "cold seep" giant clam community off Hatsushima Island, Sagami Bay, Japan. *Earth and Planetary Science Letters* **110**: 39-50.

Mayer, L.A., Shor, A.N., Hughes, J.C., & Piper, D.J.W. (1988). Dense biological communities at 3850 m on the Laurentian Fan and their relationship to the deposits of the 1929 Grand Banks earthquake. *Deep-Sea Research* **35**: 1235-1246.

Mei, Y., Sherman, D.M., Liu, W. & Brugger, J. (2013), Ab initio molecular dynamics simulation and free energy exploration of copper(I) complexation by chloride and bisulfide in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **102**: 45-64.

Meisch, H. U., Schmitt, J. A., & Reinle, W. (1977). Schwermetalle in Hoheren Pilzen: Cadmium, Zink und Kupfer. *Z Naturforsch Sect C Biosci*.

- Metz, S. & Trefry, J. H. (1993). Field and laboratory studies of metal uptake and release by hydrothermal precipitates. *Journal of geophysical research* **98**(B6): 9661-9666.
- Metz, S. & Trefry, J. H. (2000). Chemical and mineralogical influences on concentrations of trace metals in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**(13): 2267-2279.
- Mével, C. (2003). Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Géoscience* **335**(10): 825-852.
- Millero, F. J., Hubinger, S., Fernandez, M., & Garnett, S. (1987). Oxidation of H<sub>2</sub>S in seawater as a function of temperature, pH, and ionic strength. *Environmental science & technology* **21**(5): 439-443.
- Millero, F. J., LeFerriere, A., Fernandez, M., Hubinger, S., & Hershey, J. P. (1989). Oxidation of hydrogen sulfide with hydrogen peroxide in natural waters. *Environmental science & technology* **23**(2): 209-213.
- Millero, F.J. (1991). The oxidation of H<sub>2</sub>S in Black Sea waters. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* **38**:S1139-S1150.
- Millero F.J. (2006). Chemical oceanography, 3rd edn. CRC Press, Boca Raton, 496 pp.
- Millero, F.J. (2013). Chemical Oceanography; CRC Press LLC.
- Moffett, J.W. (1995). Temporal and spatial variability of copper complexation by strong chelators in the Sargasso Sea. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **42**(8): 1273-1295.
- Moffett, J.W., & Dupont, C. (2007). Cu complexation by organic ligands in the sub-arctic NW Pacific and Bering Sea. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **54**(4): 586-595.
- Montagna, P.A., Bauer, J.E., Toal, J., Hardin, D., & Spies, R.B. (1987). Temporal variability and the relationship between benthic meiofaunal and microbial populations of a natural coastal petroleum seep. *Journal of Marine Research* **45**: 761-789.
- Morel, F. M., Hudson, R. J., & Price, N. M. (1991). Limitation of productivity by trace metals in the sea. *Limnology and Oceanography* **36**(8) : 1742-1755.
- Morel, F.M. & Price N.M., The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans (2003). *Science* **300**(5621): 944-947
- Mottl, M. J., & McConachy, T. F. (1990). Chemical processes in buoyant hydrothermal plumes on the East Pacific Rise near 21 N. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**(7): 1911-1927.
- Mountain, B.W. & Seward, T.M. (1999). The hydrosulphide/sulphide complexes of copper (I): Experimental determination of stoichiometry and stability at 22°C and reassessment of high temperature data. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(1): 11-29.
- Mountain B.W. & Seward T.M. (2003). The hydrosulphide/sulphide complexes of copper(I): experimental confirmation of stoichiometry and stability of Cu(HS)<sup>-2</sup> to elevated temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**: 3005-3014.
- Muller, F. L. L. (1998). Colloid/solution partitioning of metal-selective organic ligands, and its relevance to Cu, Pb and Cd cycling in the Firth of Clyde. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **46**(3): 419-437.
- Murton, B.J., Connelly, D.P., Copley, J.T., Stansfield, K.L., & Tyler, P.A. (2010), Hydrothermal Vents at 5000m on the Mid-Cayman Rise: The Deepest and Hottest Hydrothermal Systems Yet Discovered! In *AGU Fall Meeting Abstracts* (Vol. 1, p. 05).
- Murton, B. J., Huehnerbach, V., & Garrard, J. (2012). Exploring ultradeep hydrothermal vents in the Cayman Trough by ROV. *Sea Technology* **53**(9) : 15-18.

- Nakagawa, S., Takai, K., Inagaki, F., Chiba, H., Ishibashi, J. I., Kataoka, S., Hirayama, H., Nunoura, T., Horikoshi, K., & Sako, Y. (2005). Variability in microbial community and venting chemistry in a sediment-hosted backarc hydrothermal system: Impacts of seafloor phase-separation. *FEMS microbiology ecology* **54**(1): 141-155.
- Nakamura, K., Morishita, T., Bach, W., Klein, F., Hara, K., Okino, K., Takai, K., & Kumagai, H. (2009). Serpentinized troctolites exposed near the Kairei Hydrothermal Field, Central Indian Ridge: Insights into the origin of the Kairei hydrothermal fluid supporting a unique microbial ecosystem (2009). *Earth and Planetary Science Letters* **280**(1-4): 128-136.
- Nelson, D.C.; Wirsén, C.O.; Jannasch, H.W. (1989). Characterization of Large, Autotrophic Beggiatoa Spp. Abundant at Hydrothermal Vents of the Guaymas Basin. *Applied and Environmental Microbiology* **55**: 2909-2917.
- Nichols, C.M., Guezennec, J., & Bowman, J.P. (2005). Bacterial exopolysaccharides from extreme marine environments with special consideration of the southern ocean, sea ice, and deep-sea hydrothermal vents: a review. *Marine biotechnology*, **7**(4): 253-271.
- Nielsen, S. G., Rehkämper, M., Teagle, D. A., Butterfield, D. A., Alt, J. C., & Halliday, A. N. (2006). Hydrothermal fluid fluxes calculated from the isotopic mass balance of thallium in the ocean crust. *Earth and Planetary Science Letters* **251**(1): 120-133.
- Nishioka, J., Obata, H., & Tsumune, D. (2013). Evidence of an extensive spread of hydrothermal dissolved iron in the Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* **361**: 26-33.
- Nozaki, Y. (2001). Rare earth elements and their isotopes. *Encyclopedia of Ocean Sciences* **4**: 2354-2366.
- Nyffeler, U.P., Li, Y.H., & Santschi, P.H. (1984). A kinetic approach to describe trace-element distribution between particles and solution in natural aquatic systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**(7): 1513-1522.
- Nyholm, L. & Wikmark, G. (1992). Microelectrodes for anodic stripping voltammetry prepared by heat sealing thin fibres or wires in a polypropylene matrix. *Analytica chimica acta* **257**(1): 7-13.

## O

---

- Okamura, K.; Kimoto, H.; Saeki, K.; Ishibashi, J.; Obata, H.; Maruo, M.; Gamo, T.; Nakayama, E.; & Nozaki, Y. (2001). Development of a Deep-sea in Situ Mn Analyzer and Its Application for Hydrothermal Plume Observation. *Marine Chemistry* **76**: 17-26.
- Olu, K., Lance, S., Sibuet, M., Henry, P., Fiala-Médioni, A., & Dinét, A. (1997). Cold seep communities as indicators of fluid expulsion patterns through mud volcanoes seaward of the Barbados accretionary prism. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **44**(5): 811-841.
- Olu-Le Roy, K., Sibuet, M., Fiala-Médioni, A., Gofas, S., Salas, C., Mariotti, A., Foucher, J.P. et Woodside, J. (2004). Cold seep communities in the deep eastern Mediterranean Sea: composition, symbiosis and spatial distribution on mud volcanoes. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **51**(12): 1915-1936.
- Omanović, D. & Branica, M. (2003). Pseudopolarography of Trace Metals: Part I. The Automatic ASV Measurements of Reversible Electrode Reactions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **543**: 83-92.
- Omanović, D. & Branica, M. (2004). Pseudopolarography of Trace Metals. Part II. The Comparison of the Reversible, Quasireversible and Irreversible Electrode Reactions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **565**: 37-48.
- Omanović, D.; Garnier, C.; Louis, Y.; Lenoble, V.; Mounier, S.; & Pižeta, I. (2010). Significance of Data Treatment and Experimental Setup on the Determination of Copper Complexing Parameters by Anodic Stripping Voltammetry. *Analytica Chimica Acta* **664**: 136-143.

- Ondréas, H., Cannat, M., Fouquet, Y., Normand, A., Sarradin, P.M., & Sarrazin, J. (2009). Recent volcanic events and the distribution of hydrothermal venting at the Lucky Strike hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **10**(2): 1–18.
- Orcutt, B.N., Sylvan, J.B., Knab, N.J., & Edwards, K.J. (2011). Microbial ecology of the dark ocean above, at, and below the seafloor. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* **75**(2): 361-422.
- Orphan, V.J.; House, C.H.; Hinrichs, K.U.; McKeegan, K.D.; DeLong, E.F. (2002). Multiple Archaeal Groups Mediate Methane Oxidation in Anoxic Cold Seep Sediments. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **99**: 7663-7668.
- Otero, X.L.; Huerta-Diaz, M.A.; & Macías, F. (2003). Influence of a Turbidite Deposit on the Extent of Pyritization of Iron, Manganese and Trace Metals in Sediments from the Guaymas Basin, Gulf of California (Mexico). *Applied Geochemistry* **18**: 1149-1163.
- Oursel, B., Garnier, C., Durrieu, G., Mounier, S., Omanović, D., & Lucas, Y. (2013, July). Inorganic contaminants inputs to the sea from a large urbanized mediterranean city under various weather conditions. In *29th International conference of the Society for Environmental Geochemistry and Health (SEGH2013)*.

## P

---

- Paull C.K., Hecker B., Commeau R., Freeman-Lynde R.P., Neumann C., Corso W.P., Golubic S., Hook J.E., Sikes E. et Curray J. (1984). Biological communities at the Florida escarpment resemble hydrothermal vent taxa. *Science* **226**: 965-967.
- Paull C.K., Jull A.J.T., Toolin L.J. et Linick T. (1985). Stable isotope evidence for chemosynthesis in an abyssal seep community. *Nature* **317**: 709-711.
- Pearce, J.A., & Stern, R.J. (2006). Origin of back-arc basin magmas: Trace element and isotope perspectives. *Back-Arc Spreading Systems: Geological, Biological, Chemical, and Physical Interactions*, pp. 63-86.
- Pearson, A., Seewald, J.S., & Eglinton, T.I. (2005). Bacterial incorporation of relict carbon in the hydrothermal environment of Guaymas Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(23): 5477-5486.
- Peiffer, S. & Frevert, T. (1987). Potentiometric-determination of heavy metal sulphide solubilities using a pH<sub>2</sub>S (glass|Ag<sup>o</sup>, Ag<sub>2</sub>S) electrode cell. *Analyst* **112**(7): 951-954.
- Pernet-Coudrier, B., Waeles, M., Filella, M., Quentel, F., & Riso, R.D. (2013). Simple and simultaneous determination of glutathione, thioacetamide and refractory organic matter in natural waters by DP-CSV. *Science of The Total Environment* **463**: 997-1005.
- Pester, N.J., Butterfield, D.A., Foustoukos, D.I., Roe, K.K., Ding, K., Shank, T.M., & Seyfried Jr, W.E. (2008). The chemistry of diffuse-flow vent fluids on the Galapagos Rift (86 W): Temporal variability and subseafloor phase equilibria controls. *Geophysical Monograph Series* **178**: 123-144.
- Pester, N. J., Rough, M., Ding, K., & Seyfried Jr, W. E. (2011). A new Fe/Mn geothermometer for hydrothermal systems: Implications for high-salinity fluids at 13° N on the East Pacific Rise. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**(24): 7881-7892.
- Pester, N. J., Reeves, E. P., Rough, M. E., Ding, K., Seewald, J. S., & Seyfried Jr, W. E. (2012). Subseafloor phase equilibria in high-temperature hydrothermal fluids of the Lucky Strike Seamount (Mid-Atlantic Ridge, 37° 17' N). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **90**: 303-322.
- Petersen, J.M., Zielinski, F.U., Pape, T., Seifert, R., Moraru, C., Amann, R., Hourdez, S., Girguis, P.R., Wankel, S.D., Barbe, V., Pelletier, E., Fink, D., Borowski, C., Bach, W., & Dubilier, N. (2011). Hydrogen is an energy source for hydrothermal vent symbioses. *Nature* **476**(7359): 176-180.
- Pinilla Gil, E., & Ostapczuk, P. (1994). Potentiometric stripping determination of mercury (II), selenium (IV), copper (II) and lead (II) at a gold film electrode in water samples. *Analytica Chimica Acta* **293**(1): 55-65.

- Pižeta, I.; Billon, G.; Omanović, D.; Cuculić, V.; Garnier, C.; Fischer, J.C. (2005). Pseudopolarography of Lead (II) in Sediment and in Interstitial Water Measured with a Solid Microelectrode. *Analytica Chimica Acta* **551**: 65-72.
- Proskurowski, G., Lilley, M.D., Kelley, D.S., & Olson, E.J. (2006). Low temperature volatile production at the Lost City Hydrothermal Field, evidence from a hydrogen stable isotope geothermometer. *Chemical Geology* **229**(4): 331-343.
- Proskurowski, G., Lilley, M.D., Seewald, J.S., Früh-Green, G.L., Olson, E.J., Lupton, J.E., Sylva, S.P., & Kelley, D.S. (2008). Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field. *Science* **319**(5863): 604-607.

## Q

---

- Quentel, F.; Madec, C.; Le Bihan, A.; Courtot-Coupez, J. (1986). Détermination des substances humiques en milieu marin par redissolution cathodique à l'électrode à goutte pendante de mercure. *Analytical Letters* **19**: 325-344.
- Quentel, F., Elleouet, C., & Madec, C. (1994). Determination of copper in seawater by adsorptive voltammetry with 1, 2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonic acid. *Electroanalysis*, **6**(8): 683-688.

## R

---

- Radford-Knoery, J. & Cutter, G.A. (1993). Determination of carbonyl sulfide and hydrogen sulfide species in natural waters using specialized collection procedures and gas chromatography with flame photometric detection. *Analytical Chemistry*, **65**(8): 976-982.
- Radford-Knoery, J., Charlou, J.L., Donval, J.P., Aballea, M., Fouquet, Y., & Ondreas, H. (1998). Distribution of dissolved sulfide, methane, and manganese near the seafloor at the Lucky Strike (37° 17' N) and Menez Gwen (37° 50' N) hydrothermal vent sites on the Mid-Atlantic Ridge. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, **45**(2): 367-386.
- Radford-Knoery J., German C., Charlou J.L., Donval J.P. et Fouquet Y. (2001). Distribution and behavior of dissolved hydrogen sulfide in hydrothermal plumes. *Limnology and oceanography (0024-3590) (American Society of Limnology and Oceanography)* **46**(2): 461-464.
- Railsback L.B. (2006). *Some fundamentals of mineralogy and geochemistry*, [www.gly.uga.edu/railsback/FundamentalsIndex.html](http://www.gly.uga.edu/railsback/FundamentalsIndex.html)
- Ramondenc, P., Germanovich, L. N., Von Damm, K. L., & Lowell, R. P. (2006). The first measurements of hydrothermal heat output at 9° 50' N, East Pacific Rise. *Earth and Planetary Science Letters*, **245**(3): 487-497.
- Rau, G.H. & Hedges, J.I. (1979). Carbon-13 depletion in a hydrothermal vent mussel: suggestion of a chemosynthetic food source. *Science* **203**(4381): 648-649.
- Rickard, D., Schoonen, M.A., & Luther, G.W. (1995). Chemistry of iron sulfides in sedimentary environments. In *ACS Symposium Series* (Vol. 612, pp. 168-193). Washington, DC: American Chemical Society.
- Rickard, D., & Luther, G.W. (1997). Kinetics of pyrite formation by the H<sub>2</sub>S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125° C: The mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(1): 135-147.
- Rickard, D., & Morse, J.W. (2005). Acid volatile sulfide (AVS). *Marine Chemistry*, **97**(3): 141-197.
- Riso, R.D., Le Corre, P., & Chaumery, C.J. (1997). Rapid and simultaneous analysis of trace metals (Cu, Pb and Cd) in seawater by potentiometric stripping analysis. *Analytica Chimica Acta* **351**(1): 83-89.

- Riso, R.D., Waeles, M., Garbarino, S., & Le Corre, P. (2004). Measurement of total selenium and selenium (IV) in seawater by stripping chronopotentiometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*, **379**(7-8): 1113-1119.
- Riso, R.D., Waeles, M., Pernet-Coudrier, B., & Le Corre, P. (2006). Determination of dissolved iron (III) in estuarine and coastal waters by adsorptive stripping chronopotentiometry (SCP). *Analytical and bioanalytical chemistry*, **385**(1) : 76-82.
- Ritt, B. (2010). *Écologie de la faune associée aux émissions de fluides froids de Méditerranée orientale profonde* (Doctoral dissertation).
- Roberts H.H. et Aharon P. (1994). Hydrocarbon-derived carbonate buildups of the northern Gulf of Mexico continental slope: a review of submersible investigations. *Geo-Marine Letters* **14**: 135-148.
- Roth, S.E. & Dymond, J. (1989). Transport and settling of organic material in a deep-sea hydrothermal plume: evidence from particle flux measurements. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, **36**(8): 1237-1254.
- Rousse, N., Boulegue, J., Cosson, R.P., & Fiala-Medioni, A. (1998). Bioaccumulation des métaux chez le mytilidae hydrothermal *Bathymodiolus* sp. de la ride médio-Atlantique. *Oceanologica Acta* **21**(4): 597-607.
- Rozan, T.F., Theberge, S.M., & Luther, G. (2000). Quantifying elemental sulfur (S<sup>0</sup>), bisulfide (HS<sup>-</sup>) and polysulfides (S<sub>x</sub><sup>2-</sup>) using a voltammetric method. *Analytica Chimica Acta*, **415**(1): 175-184.
- Rozan, T.F.; Luther, G.W.; Ridge, D.; Robinson, S. (2003). Determination of Pb Complexation in Oxidic and Sulfidic Waters Using Pseudovoltammetry. *Environmental Science Technology* **37**, 3845-3852.
- Rusakov, V. Y. (2009). Geochemical characteristics of hydrothermal plumes above the TAG and Broken Spur fields of the Mid-Atlantic Ridge. *Geochemistry International* **47**(2): 109-133.

## S

---

- Saager, P.M., de Baar, H.J., de Jong, J., Nolting, R.F., & Schijf, J. (1997). Hydrography and local sources of dissolved trace metals Mn, Ni, Cu, and Cd in the northeast Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* **57**(3): 195-216.
- Sakai, H., Gamo, T., Kim, E.S., Shitashima, K., Yanagisawa, F., Tsutsumi, M., Ishibashi, J., Sano, Y., Wakita, H., Tanaka, T., Matsumoto, T., Naganuma, T. & Mitsuzawa, K. (1990). Unique chemistry of the hydrothermal solution in the mid-Okinawa Trough Backarc Basin. *Geophysical Research Letters* **17**(12), 2133-2136.
- Sakamoto-Arnold, C.M., Johnson, K.S., & Beehler, C.L. (1986). Determination of hydrogen sulfide in seawater using flow injection analysis and flow analysis. *Limnology and oceanography* **31**(4): 894-900.
- Saito, M. A., & Moffett, J. W. (2001). Complexation of cobalt by natural organic ligands in the Sargasso Sea as determined by a new high-sensitivity electrochemical cobalt speciation method suitable for open ocean work. *Marine Chemistry* **75**(1): 49-68.
- Salaün, P., & van den Berg, C. M. (2006). Voltammetric detection of mercury and copper in seawater using a gold microwire electrode. *Analytical chemistry* **78**(14): 5052-5060.
- Salaün, P., Planer-Friedrich, B., & Van den Berg, C.M. (2007). Inorganic arsenic speciation in water and seawater by anodic stripping voltammetry with a gold microelectrode. *Analytica Chimica Acta* **585**(2), 312-322.
- Salaün, P., Gibbon-Walsh, K., & van den Berg, C.M. (2011). Beyond the hydrogen wave: new frontier in the detection of trace elements by stripping voltammetry. *Analytical chemistry* **83**(10): 3848-3856.

- Salaün, P.; Gibbon-Walsh, K.; Alves, G.M.; Soares, H.M.; van den Berg, C.M. (2012). Determination of and Antimony in Seawater by Voltammetric and Chronopotentiometric Stripping Using a Vibrated Gold Microwire Electrode. *Analytica Chimica Acta*.
- Sander, S. G., Koschinsky, A., Massoth, G., Stott, M., & Hunter, K. A. (2007). Organic complexation of copper in deep-sea hydrothermal vent systems. *Environmental Chemistry* **4**(2): 81-89.
- Sander, S.G. et Koschinsky, A. Metal flux from hydrothermal vents increased by organic complexation. *Nature Geoscience* **4**, 145-150 (2011), doi:10.1038/ngeo1088
- Sands, C.M., Connelly, D.P., Statham, P.J., & German, C.R. (2012). Size fractionation of trace metals in the Edmond hydrothermal plume, Central Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* **319**: 15-22.
- Santos-Echeandía, J.; Laglera, L.M.; Prego, R.; & van den Berg, C.M. (2008). Copper Speciation in Estuarine Waters by Forward and Reverse Titrations. *Marine Chemistry* **108**, 148-158.
- Sarradin, P.M. & Caprais, J.C. (1996). Analysis of Dissolved Gases by Headspace Sampling Gas Chromatography with Column and Detector Switching. Preliminary Results. *Anal. Commun.* **33**, 371-373.
- Sarradin, P.M., Caprais, J. C., Riso, R., Kerouel, R., & Aminot, A. (1999). Chemical environment of the hydrothermal mussel communities in the Lucky Strike and Menez Gwen vent fields, Mid Atlantic Ridge. *Cahiers de biologie marine*, **40**(1), 93-104.
- Sarradin, P.M., Le Bris, N., Le Gall, C., & Rodier, P. (2005). Fe analysis by the ferrozine method: adaptation to FIA towards in situ analysis in hydrothermal environment. *Talanta* **66**(5): 1131-1138.
- Sarradin, P.M., Sarrazin, J., Allais, A.G., Almeida, D., Brandou, V., Boetius, A., Buffier, E. ; Coiras, E. ; Colaco, A. ; Cormack, A. ; Dentrecolas, S. ; Desbruyeres, D. ; Dorval, P. ; du Buf, H. ; Dupont, J. ; Godfroy, A. ; Gouillou, M. ; Gronemann, J. ; Hamel, G. ; Hamon, M. ; Hoge, U. ; Lane, D. ; Le Gall, C. ; Leroux, D. ; Legrand, J. ; Leon, P. ; Leveque, J.P. ; Masson, M. ; Olu, K. ; Pascoal, A. ; Sauter, E. ; Sanfilippo, L. ; Savino, E. ; Sebastiao, L. ; Serrao Santos, R. ; Shillito, B. ; Simeoni, P. ; Schultz, A. ; Sudreau, J.P. ; Taylor, P. ; Vuillemin, R. ; Waldmann, C. ; Wenzhofer, F., & Zal, F. (2007). EXTreme ecosystem studies in the deep OCEan: Technological Developments. In *OCEANS 2007-Europe* (pp. 1-5). IEEE.
- Sarradin, P.M., Lannuzel, D., Waeles, M., Crassous, P., Le Bris, N., Caprais, J. C., Fouquet, Y., Fabri, M.C., & Riso, R. (2008). Dissolved and particulate metals (Fe, Zn, Cu, Cd, Pb) in two habitats from an active hydrothermal field on the EPR at 13 N. *Science of the Total Environment* **392**(1): 119-129.
- Sarradin, P.M., Waeles, M., Bernagout, S., Le Gall, C., Sarrazin, J., & Riso, R. (2009). Speciation of dissolved copper within an active hydrothermal edifice on the Lucky Strike vent field (MAR, 37 N). *Science of the Total Environment* **407**(2): 869-878.
- Sarrazin J., Rodier P., Tivey M.K., Singh H., Schultz et Sarradin P.M. (2009). A dual sensor device to estimate fluid flow velocity at diffuse hydrothermal vents. *Deep sea research part I: Oceanographic research paper* **56** (11): 2065-2074.
- Schmidt, K., Koschinsky, A., Garbe-Schönberg, D., de Carvalho, L.M., & Seifert, R. (2007). Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge : temporal and spatial investigation. *Chemical Geology* **242**(1-2): 1-21.
- Schmidt, K., Garbe-Schönberg, D., Koschinsky, A., Strauss, H., Jost, C. L., Klevenz, V., & Königer, P. (2011). Fluid elemental and stable isotope composition of the Nibelungen hydrothermal field (8°18'S, Mid-Atlantic Ridge): constraints on fluid-rock interaction in heterogeneous lithosphere. *Chemical Geology* **280**(1-2): 1-18.
- Schulte, M.D. & Rogers, K.L. (2004). Thiols in hydrothermal solution: standard partial molal properties and their role in the organic geochemistry of hydrothermal environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**(5): 1087-1097.

- Schultz, A., Delaney, J.R., & McDuff, R.E. (1992). On the partitioning of heat flux between diffuse and point source seafloor venting. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978-2012)* **97**(B9): 12299-12314.
- Scott, D.M., et Major, C.W. (1972). The effect of copper (II) on survival, respiration, and heart rate in the common blue mussel, *Mytilus Edulis*, *Biology Bulletin* **143**: 679-688.
- Seewald, J.S., & Seyfried Jr., W.E. (1990). The effect of temperature on metal mobility in subseafloor hydrothermal systems: constraints from basalt alteration experiments, *Earth and Planetary Science Letters* **101**: 388-403.
- Segonzac, M. (1992). Les peuplements associés à l'hydrothermalisme océanique du Snake Pit (dorsale médio-atlantique; 23°N, 3480 m): composition et microdistribution de la mégafaune. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 3, Sciences de la vie* **314** (13): 593-600.
- Seyfried, W.E. & Janecky, D.R. (1985). Heavy metal and sulfur transport during subcritical and supercritical hydrothermal alteration of basalt: Influence of fluid pressure and basalt composition and crystallinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**(12): 2545-2560.
- Seyfried, W.E. & Ding, K. (1993). The effect of redox on the relative solubilities of copper and iron in Cl-bearing aqueous fluids at elevated temperatures and pressures: An experimental study with application to subseafloor hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**(9): 1905-1917.
- Seyfried Jr, W.E. & Ding, K. (1995). Phase equilibria in subseafloor hydrothermal systems: A review of the role of redox, temperature, pH and dissolved Cl on the chemistry of hot spring fluids at mid-ocean ridges. In *Geophysical Monograph Series* **91**: 248-272.
- Seyfried Jr, W.E., Pester, N.J., Ding, K., & Rough, M. (2011). Vent fluid chemistry of the Rainbow hydrothermal system (36 N, MAR): Phase equilibria and in situ pH controls on subseafloor alteration processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**(6): 1574-1593.
- Sibuet M., Juniper S.K., & Pautot G. (1988). Cold-seep benthic communities in the Japan subduction zones: geological control of community development. *Journal of Marine Research* **46**: 333-348.
- Sibuet, M. & Olu, K. (1998) Biogeography, Biodiversity and Fluid Dependence of Deep-sea Cold-seep Communities at Active and Passive Margins. *Deep-Sea Research Part II* **45**: 517-567.
- Shanks, W.C., Bischoff, J.L., & Rosenbauer, R.J. (1981). Seawater sulfate reduction and sulfur isotope fractionation in basaltic systems: Interaction of seawater with fayalite and magnetite at 200-350°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**(11): 1977-1995.
- Shock, E.L. (1990). Geochemical constraints on the origin of organic compounds in hydrothermal systems. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **20**(3-4): 331-367.
- Shock, E.L. (1992). Chemical environments of submarine hydrothermal systems. In *Marine hydrothermal systems and the origin of life* (pp. 67-107). Springer Netherlands.
- Sibuet, M., Juniper, K.S., & Pautot, G. (1988). Cold-seep benthic communities in the Japan subduction zones: geological control of community development. *Journal of Marine Research* **46**(2): 333-348.
- Sibuet, M., & Olu, K. (1998). Biogeography, biodiversity and fluid dependence of deep-sea cold-seep communities at active and passive margins. *Deep-Sea Research Part II* **45**(1-3): 517-567.
- Sibuet M., & Olu-Le Roy K. (2002). Cold seep communities on continental margins: structure and quantitative distribution relative to geological and fluid venting patterns. De Wefer G., Billet D., Hebbeln D., Jørgensen BB., Schlüter M., Van Weering T. (eds), 2002, *Ocean Margin Systems*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 295-306.
- Simoneit, B.R.; Mazurek, M.; Brenner, S.; Crisp, P.; Kaplan, I. (1979). Organic Geochemistry of Recent Sediments from Guaymas Basin, Gulf of California. *Deep-Sea Research, Part I. Oceanographic Research Papers* **26**: 879-891.

- Simoneit, B.R.T., Lonsdale, P.F., Edmond, J.M., & Shanks, W.C. (1990). Deep-water hydrocarbon seeps in Guaymas Basin, Gulf of California. *Applied Geochemistry* **5**(1): 41-49.
- Simoneit, B.R.T., Goodfellow, W.D., & Franklin, J.M. (1992). Hydrothermal petroleum at the seafloor and organic matter alteration in sediments of Middle Valley, Northern Juan de Fuca Ridge. *Applied geochemistry* **7**(3): 257-264.
- Singhal, R.K., Preetha, J., Karpe, R., Tirumalesh, K., Kumar, S.C., & Hegde, A.G. (2006). The use of ultra filtration in trace metal speciation studies in sea water. *Environment international* **32**(2) : 224-228.
- Sipos, L., Golimowski, J., Valenta, P., & Nürnberg, H.W. (1979). New voltammetric procedure for the simultaneous determination of copper and mercury in environmental samples. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie* **298**(1): 1-8.
- Smith, S.V., & Hollibaugh, J.T. (2010). Coastal metabolism and the oceanic organic carbon balance. *Reviews of Geophysics* **31**(1) : 75-89.
- Spiess, F.N., Macdonald, K.C., Atwater, T., Bal, R., Francheteau, J., Guerrero, Hawkins, J., Haymon, R., Hessler, R., Juteau, T., Kastner, M., Larson, R., Luyendyk, B., Macdougall, J.D., Miller, S., Normark, W., Orcutt, J., Rangin, C. & Rangin, C. (1980). East Pacific Rise: Hot Spring and Geophysical Experiments. *Science* **207**(4438) : 1421-1433.
- Statham, P.J., German, C., & Connelly, D.P. (2005). Iron (II) distribution and oxidation kinetics in hydrothermal plumes at the Kairei and Edmond vent sites, Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* **236**(3): 588-596.
- Stein, C.A., Stein, S., & Pelayo, A.M. (1995). Heat flow and hydrothermal circulation. In Humphris, S.E., Zierenberg, R.A., Mullineaux, L.S., & Thomson, R.E. (1995). *Seafloor hydrothermal systems: physical, chemical, biological, and geological interactions* (Vol. 91, pp. 425-445). American Geophysical Union.
- Styrt, M.M., Brackmann, A.J., Holland, H.D., Clark, B.C., Pisutha-Arnond, V., Eldridge, C.S., & Ohmoto, H. (1981). The mineralogy and the isotopic composition of sulfur in hydrothermal sulfide/sulfate deposits on the East Pacific Rise, 21°N latitude. *Earth and Planetary Science Letters* **53**(3): 382-390.
- Suess, E., Wallschläger, D., & Planer-Friedrich, B. (2011). Stabilization of thioarsenates in iron-rich waters. *Chemosphere* **83**(11): 1524-1531.
- Sunda, W.G. (1988). Trace metal interactions with marine phytoplankton. *Biological Oceanography*, **6**(5-6): 411-442.

## T

---

- Tagliabue, A., Bopp, L., Dutay, J.C., Bowie, A.R., Chever, F., Jean-Baptiste, P., Bucciarelli, E., Lannuzel, D., Remenyi, T., Sarthou, G., Aumont, O., Gehlen, M., & Jeandel, C. (2010). Hydrothermal contribution to the oceanic dissolved iron inventory. *Nature Geoscience* **3**(4): 252-256.
- Tanguy, V., Waeles, M., Vandenhecke, J., & Riso, R.D. (2010). Determination of ultra-trace Sb (III) in seawater by stripping chronopotentiometry (SCP) with a mercury film electrode in the presence of copper. *Talanta* **81**(1): 614-620.
- Tengberg, A., Hovdenes, J., Andersson, H., Brocandel, O., Diaz, R., Hebert, D., Arnerich, T., Huber, C., Kortzinger, A., Khripounoff, A., Rey, F., Ronning, C., Schimanski, J., Sommer, S. & Stangelmayer, A. (2006). Evaluation of a lifetime-based optode to measure oxygen in aquatic systems. *Limnology and Oceanography methods* **4**: 7-17.
- Thunell, R., Benitez-Nelson, C., Varela, R., Astor, Y., & Muller-Karger, F. (2007). Particulate organic carbon fluxes along upwelling-dominated continental margins: Rates and mechanisms. *Global Biogeochemical Cycles* **21**(1).

- Thurnherr, A.M., & Laurent, L.C.S. (2012). Turbulence Observations in a Buoyant Hydrothermal Plume on the East Pacific Rise. *Oceanography* **25**(1) : 180-181.
- Tivey, M.K. (1995). Modeling chimney growth and associated fluid flow at seafloor hydrothermal vent sites. In *Washington DC American Geophysical Union Geophysical Monograph Series* (Vol. 91, pp. 158-177).
- Toner, B.M., Santelli, C.M., Marcus, M.A., Wirth, R., Chan, C.S., McCollom, T., Bach, W., & Edwards, K.J. (2009). Biogenic iron oxyhydroxide formation at mid-ocean ridge hydrothermal vents: Juan de Fuca Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**(2): 388-403.
- Town, R.M. & van Leeuwen, H.P. (2001). Fundamental features of metal ion determination by stripping chronopotentiometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **509**(1): 58-65.
- Town, R.M., & van Leeuwen, H.P. (2004). Depletive stripping chronopotentiometry: A major step forward in electrochemical stripping techniques for metal ion speciation analysis. *Electroanalysis* **16**(6): 458-471.
- Trefry, J.H., Trocine, R.P., Klinkhammer, G.P., & Rona, P.A. (1985). Iron and copper enrichment of suspended particles in dispersed hydrothermal plumes along the mid-Atlantic Ridge. *Geophysical Research Letters* **12**(8): 506-509.
- Trefry J.H., Butterfield D.B., Metz S., Massoth G.J., Trocine P. et Feely R.A. (1994). Trace metals in hydrothermal solutions from Cleft segment on the southern Juan de Fuca Ridge. *Journal of Geophysical Research Solid Earth* **99** (B3): 4925-4935.
- Trocine R.P. & Trefry J.H. (1988). Distribution and chemistry of suspended particles from an active hydrothermal vent site on the Mid-Atlantic Ridge at 26°N. *Earth and Planetary Science Letters* **88**: 1-15.
- Tunnicliffe V. (1991). The biology of hydrothermal vents : Ecology and evolution. *Oceanography and Marine Biology - An Annual Review* **29**: 319-407.
- Tunnicliffe V., Juniper S.K., & Sibuet M. (2003). Reducing environments of the deep-sea floor. In *Ecosystems of the Deep Oceans*, P.A. Tyler (ed.). Amsterdam: Elsevier, pp. 81-110.
- Turner, D.R., Whitfield, M., Dickson, A.G., 1981. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 258C and 1 atm pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**: 855-881.

## V

---

- van den Berg, C.M.G. (1984 a). Organic and inorganic speciation of copper in the Irish Sea. *Marine Chemistry* **14**: 201-212.
- van den Berg, C.M.G. (1984 b). Determination of the complexing capacity and conditional stability constants of complexes of copper (II) with natural organic ligands in seawater by cathodic stripping voltammetry of copper-catechol complex ions. *Marine Chemistry* **15**(1): 1-18.
- van den Berg, C.M.G., Merks, A.G., & Duursma, E.K. (1987). Organic complexation and its control of the dissolved concentrations of copper and zinc in the Scheldt estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **24**(6): 785-797.
- van den Berg, C.M.G.; Househam, B.; & Riley, J. (1988). Determination of Cystine and Cysteine in Seawater Using Cathodic Stripping Voltammetry in the Presence of Cu (II). *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **239**: 137-148.
- van Dover, C.L. (1995). Ecology of mid-Atlantic ridge hydrothermal vents. *Geological Society, London, Special Publications* **87**(1): 257-294.
- van Leeuwen, H.P., & Town, R.M. (2002). Stripping chronopotentiometry for metal ion speciation analysis at a microelectrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **523**(1): 16-25.

- Vazquez, F., Zhang, J.Z., & Millero, F.J. (1989). Effect of metals on the rate of the oxidation of H<sub>2</sub>S in seawater. *Geophysical Research Letters* **16**(12): 1363-1366.
- Vigneron, A.; Cruaud, P.; Pignet, P.; Caprais, J.C.; Cambon-Bonavita, M.A.; Godfroy, A.; Toffin, L. (2013). Archaeal and Anaerobic Methane Oxidizer Communities in the Sonora Margin Cold Seeps, Guaymas Basin (Gulf of California). *The ISME Journal*.
- Von Damm, K.L. (1983). *Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21 ° north, East Pacific Rise and Guaymas Basin, Gulf of California* (Doctoral dissertation, Massachusetts Institute of Technology).
- Von Damm, K.V., Edmond, J.T., & Grant, B. (1985). Chemistry of submarine hydrothermal solutions at Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**(11): 2221-2237.
- Von Damm, K.L. & Bischoff, J.L. (1987). Chemistry of hydrothermal solutions from the southern Juan de Fuca Ridge. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978-2012)*, **92**(B11): 11334-11346.
- Von Damm, K.L. (1990). Seafloor Hydrothermal Activity: Black Smoker Chemistry and Chimneys. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **18**(1): 173-204.
- Von Damm K.L. (1995). Controls on the chemistry and temporal variability of seafloor hydrothermal fluids. *Geophysical Monograph Series* **91**: 222-247.
- Von Damm, K.L., Bray, A.M., Buttermore, L.G., & Oosting, S.E. (1998). The geochemical controls on vent fluids from the Lucky Strike vent field, Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters* **160**(3): 521-536.
- Von Damm, K.L. & Lilley, M.D. (2004). Diffuse flow hydrothermal fluids from 9° 50'N East Pacific Rise: Origin, evolution and biogeochemical controls. In *Washington DC American Geophysical Union Geophysical Monograph Series* (Vol. 144, pp. 245-268).
- Vuillemin, R., Le Roux, D., Dorval, P., Bucas, K., Sudreau, J.P., Hamon, M., Le Gall, C., & Sarradin, P.M. (2009). CHEMINI: A new *in situ* CHEMical MINIaturized analyzer. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **56**(8): 1391-1399.

## W

---

- Waeles, M., Tanguy, V., Lespes, G., & Riso, R.D. (2008). Behaviour of colloidal trace metals (Cu, Pb and Cd) in estuarine waters: an approach using frontal ultrafiltration (UF) and stripping chronopotentiometric methods (SCP). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **80**(4): 538-544.
- Waite, T.J., Kraiya, C., Trouwborst, R.E., Ma, S., & Luther, G.W. (2006). An Investigation into the Suitability of Bismuth as an Alternative to Gold-Amalgam as a Working Electrode for the In Situ Determination of Chemical Redox Species in the Natural Environment. *Electroanalysis* **18**(12): 1167-1172.
- Walker, J.C. (1986). Global geochemical cycles of carbon, sulfur and oxygen. *Marine geology* **70**(1): 159-174.
- Wang, J., Larson, D., Foster, N., Armalis, S., Lu, J., Rongrong, X., Olsen, K., & Zirino, A. (1995). Remote electrochemical sensor for trace metal contaminants. *Analytical Chemistry* **67**(8): 1481-1485.
- Wang, F. et Chapman, P.M. (2009). Biological implications of sulfide in sediment-a review focusing on sediment toxicity. *Environmental toxicology and Chemistry* **18**(11): 2526-2532.
- Wang, Y.J., Han, X.Q., Jin, X.L., Qiu, Z.Y., Ma, Z.B., & Yang, H.L. (2012). Hydrothermal activity events at Kairei field, Central Indian Ridge 25 degrees S, *Resource Geology* **62** (2), 208-214.
- Welhan J.A. et Craig H., Methane and hydrogen in East Pacific Rise hydrothermal fluids (1979). *Geophysical Research Letters* **6**(11): 829-831.
- Wetzel L.R., & Shock E.L. (2000). Distinguish ultramafic- from basalt- hosted submarine hydrothermal systems by comparing calculated vent fluid compositions. *Journal of Geophysical Research* **105**(B4): 8319-8340.

Wijffels S.E., Toole J.M., Bryden H.L., Fine R.A., Jenkins W.J., & Bullister J.L. (1996). The water masses and circulation at 10°N in the Pacific. *Deep sea research part I: Oceanographic Research Papers* **43** (4): 501-544.

Wilcock W.S.D., & Fisher A.T. (2004). Geophysical constraints on the seafloor environment near mid-ocean ridges. In: Diversity of hydrothermal systems on slow spreading ocean ridges, *Geophysical Monograph Series* 188, Edmonds, 2010.

Winn, C. D. & Karl, D. M. (1986). Microorganisms in deep-sea hydrothermal plumes. *Nature* **320**: 744-746.

Wolery, T.J. & Sleep, N.H. (1976). Hydrothermal Circulation and Geochemical Flux at Mid-Ocean Ridges. *Journal of Geology* **84**: 249-275.

Wu, J.; Wells, M.L. et Remember, R. (2011). Dissolved iron anomaly in the deep tropical-subtropical Pacific: Evidence for a long-range transport of hydrothermal iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**: 460-468.

## X

---

Xue, H., & Sigg, L. (1999). Comparison of the complexation of Cu and Cd by humic or fulvic acids and by ligands observed in lake waters. *Aquatic Geochemistry* **5**(4): 313-335.

## Y

---

Yücel, M., Gartman, A., Chan, C.S., & Luther III, G.W. (2011). Hydrothermal vents as a kinetically stable source of iron-sulphide-bearing nanoparticles to the ocean. *Nature Geoscience* **4**(6): 367-371.

## Z

---

Zielinski, F.U., Gennerich, H.H., Borowski, C., Wenzhöfer, F., & Dubilier, N. (2011). In situ measurements of hydrogen sulfide, oxygen, and temperature in diffuse fluids of an ultramafic-hosted hydrothermal vent field (Logatchev, 14° 45' N, Mid-Atlantic Ridge): Implications for chemosymbiotic bathymodiolin mussels. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **12**(9).

Zierenberg, R. A., Shanks, W. C., & Bischoff, J. L. (1984). Massive sulfide deposits at 21 N, East Pacific Rise: Chemical composition, stable isotopes, and phase equilibria. *Geological Society of America Bulletin* **95**(8) : 922-929.



