Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Eau Terre Environnement

GÉOCHIMIE ISOTOPIQUE DU FER DANS LES SÉDIMENTS DE L'OCÉAN ARCTIQUE

Par

Alexandre Royer-Lavallée

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maître ès sciences (M.Sc.)
en sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Président du jury et examinateur interne	Jason Ahad INRS-ETE / CGC
Examinateur externe	David Widory Département des sciences de la Terre et de l'atmosphère UQÀM
Directeur de recherche	Charles Gobeil INRS-ETE
Codirecteur de recherche	André Poirier GEOTOP-UQÀM

© Droits réservés de *Alexandre Royer-Lavallée*, septembre 2017

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur de recherche, Charles Gobeil, pour ses précieux conseils, sa rigueur, son très grand support et sa générosité. Je remercie aussi mon co-directeur, André Poirier, qui m'a initié au domaine de l'analyse isotopique avec patience et pédagogie.

Merci aux membres du jury d'évaluation, messieurs Jason Ahad et David Widory, pour le temps qu'ils ont consacré à corriger et à commenter ce mémoire.

Merci aussi à Antony Laberge et François Clayer de l'équipe de biogéochimie, ainsi qu'à mes collègues et amis de l'INRS pour leurs conseils et leur aide tout au long de ma maîtrise.

Pour le soutien technique, je remercie sincèrement Anissa Bensadoune, Jean-François Dutil, Philippe Girard, Brigitte Patry, Julie Perreault et Lise Rancourt, sans qui l'atteinte des objectifs du présent projet n'aurait pu être possible.

Finalement, à ma famille et mes proches, je vous remercie pour votre indéfectible support et votre amour, sans quoi je n'aurais pu réaliser le présent travail.

RÉSUMÉ

Dans le but d'approfondir les connaissances sur le cycle biogéochimique du Fe dans l'océan Arctique, les profils de la concentration et de la composition isotopique du Fe total (Fe_{Total}), du Fe extrait avec une solution diluée de HCl (Fe_{HCl}) et du Fe résiduel ($Fe_{Résiduel}$) après extraction du Fe_{HCl} ont été déterminés dans les sédiments de sept carottes de 30 à 45 cm de longueur prélevées à des profondeurs d'eau variant entre 50 et 3100 m. La concentration et la composition isotopique du Fe associé à la pyrite (Fe_{Pyrite}), telle que définie par une méthode opérationnelle, ont aussi été déterminées dans les mêmes carottes. Dans ce travail, il est présumé que le Fe_{HCl} comprend la majorité du Fe sous formes d'oxyhydroxydes et de monosulfure et du Fe faiblement associé aux sédiments par adsorption ou par formation de complexes avec des ligands organiques et inorganiques. Des données complémentaires sur les teneurs en Mn, Al et S dans les échantillons ont en outre été acquises pour toutes les carottes.

Les teneurs et la composition isotopique du Fe dans les différentes fractions extraites varient selon la profondeur à laquelle les carottes furent prélevées. Les teneurs (et les inventaires) en Fe_{Total} et Fe_{HCl} sont significativement plus élevées dans les deux carottes prélevées à une profondeur d'eau supérieure à 2200 m que dans les trois carottes prélevées sur le plateau continental au-dessus de l'isobathe de 200 m. Par contre, les teneurs en Fe_{Pyrite} sont près ou sous la limite de quantification dans les sédiments prélevés en zone profonde (>2200 m), mais augmentent avec la profondeur dans les sédiments et atteignent des niveaux non négligeables dans les carottes du plateau continental. Les résultats de cette étude révèlent en outre des différences significatives entre les signatures isotopiques moyennes dans toutes les carottes du Fe_{Total} ($\delta^{56}Fe_{Total}$ = +0,18 ± 0,11 ‰; n = 46), du Fe_{HCl} ($\delta^{56}Fe_{HCl}$ = −0,12 ± 0,26 ‰; n = 46) et du Fe_{Pyrite} ($\delta^{56}Fe_{Pyrite}$ = −0,84 ± 0,48 ‰; n = 19), ce qui est compatible avec les valeurs rapportées dans la littérature pour d'autres sédiments marins. La mise en évidence d'un enrichissement en Fe léger (^{54}Fe) des sédiments des deux carottes prélevées à plus de 2200 m de profondeur par rapport aux sédiments du plateau continental constitue toutefois le résultat le plus notable du présent travail. Les valeurs de $\delta^{56}Fe$ du Fe_{Total}, du Fe_{HCl} et du Fe hautement réactif (Fe_{HR}), lequel est défini comme la somme du Fe_{HCl} et du Fe_{Pyrite}, sont ainsi significativement plus négatives dans les sédiments des carottes prélevées à une profondeur d'eau supérieure à 2200 m ($\delta^{56}Fe_{HCl}$ = −0.27 ± 0.10 ‰; n=14) que dans celles prélevées au-dessus de l'isobathe de 200 m ($\delta^{56}Fe_{HCl}$ = 0.03 ± 0.23 ‰; n = 20).

Sur la base de ces données, il est proposé dans ce mémoire que, parmi d'autres possibles mécanismes, le transport vers l'océan Arctique intérieur d'une fraction du Fe réduit et réoxydé en boucle lors de la diagenèse précoce des sédiments de la marge continentale arctique constitue le mécanisme le plus plausible à l'origine de l'enrichissement en ^{54}Fe des sédiments abyssaux. Compte tenu de l'absence de zone d'O_2 minimum dans l'océan polaire, il est probable que le Fe ainsi transporté de la marge continentale au milieu abyssal soit sous la forme de colloïdes ou de nanoparticules de Fe(III) et que ce déplacement se fasse sous l'action de la convection profonde de masses d'eau froide de forte densité le long du talus continental.

ABSTRACT

In order to improve our understanding of the Fe biogeochemical cycle in the Arctic Ocean, we have determined the profiles of the concentration and isotopic composition of total Fe (Fe_{Total}), Fe extracted with a diluted HCl solution (Fe_{HCl}), and residual Fe remaining after the previous extraction ($Fe_{Residual}$), in seven sediment cores collected at water-depth varying between 50 m and 3130 m in the Arctic Ocean. Concentration and isotopic composition of pyrite Fe (Fe_{Pyrite}), which was determined through an operationally defined protocol, were also measured in the same cores. We show that concentrations and inventories of highly reactive Fe ($Fe_{HR} = Fe_{HCl} + Fe_{Pyrite}$) are significantly higher in basin sediments than in shelf sediments and that there are statistically significant differences between the overall average isotopic composition ($\delta^{56}Fe$) of Fe_{Total} ($\delta^{56}Fe_{Total}$ = 0.18 ± 0,11 ‰; n = 46), Fe_{HCl} ($\delta^{56}Fe_{HCl}$ = −0.12 ± 0.26 ‰; n = 46) and Fe_{Pyrite} ($\delta^{56}Fe_{Pyrite}$ = −0.84 ± 0.48 ‰; n = 19). Moreover, the $\delta^{56}Fe$ values indicate that Fe_{HCl}, Fe_{HR} and Fe_{Total} are all significantly enriched in the lightest (^{54}Fe) of the four Fe isotopes in basin sediments ($\delta^{56}Fe_{HCl}$ = −0.27 ± 0.10 ‰; n=14) relative to shelf sediments ($\delta^{56}Fe_{HCl}$ = 0.03 ± 0.23 ‰; n = 20). From these observations we propose that Fe remobilized during the early stages of diagenesis in arctic shelf sediments has a light isotopic composition relative to that of Fe_{Total} and that authigenic phases of Fe oxyhydroxides enriched in ^{54}Fe are eventually exported from the shelf to the deep basins of the Arctic Ocean interior, where these phases are deposited at the seafloor.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS iii

RÉSUMÉ v

ABSTRACT vii

LISTE DES TABLEAUX xi

LISTE DES FIGURES xiii

1 INTRODUCTION 1

1.1 Le cycle du Fe dans les océans 1
1.2 Le cycle du Fe dans l'océan Arctique 2
1.3 Isotopes stables du Fe 3
1.4 Objectif 5

2 MÉTHODES 7

2.1 Sites et techniques de prélèvement 7
2.2 Analyses 10
2.2.1 Minéralisation des sédiments 10
2.2.2 Minéralisations séquentielles 10
2.2.3 Extraction opérationnelle de la pyrite 12
2.2.4 Détermination des teneurs des éléments 13
2.2.5 Limites de quantification du S et du Fe associés à la pyrite 16
2.2.6 Mesure des isotopes stables du Fe 16

3 RÉSULTATS 21

3.1 Profils des teneurs totales en Al, Mn, S et Fe 21
3.2 Profils des teneurs en Fe_{HCl} et $Fe_{Résiduel}$ 22
3.3 Profils des teneurs en Fe_{Pyrite} et S_{Pyrite} 22
3.4 Profils verticaux du $\delta^{56}Fe$ 28

4 DISCUSSION 29

4.1 Redistribution post-dépôt du Mn et du Fe 29
4.2 Enrichissement des sédiments en Mn et Fe authigènes 30
4.3 Comparaisons intersites des teneurs moyennes en Fe_{HCl}, Fe_{Pyrite} et Fe_{Total} 33
4.4 Fractionnement isotopique du Fe pendant la diagenèse précoce 33
4.5 Comparaison intersites de la composition isotopique du Fe 39
4.6 Influence du climat sur le cycle biogéochimique du Fe 45

5 CONCLUSION 49

6 BIBLIOGRAPHIE 51

7 ANNEXES 57

ANNEXE I – Porosité et teneurs en Al, Mn, S et Fe 57

ANNEXE II – Données isotopiques 60

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Localisation des sites de prélèvement des profondeurs d'eau à ces sites et année du prélèvement 8

Tableau 2.2 : Précision et justesse des mesures des éléments dans les matériaux de référence PACS-2 et BHVO-2 15

Tableau 2.3 : Précisions des mesures de Fe et de S dans la fraction sédimentaire extraite avec une solution d'HCl diluée, dans la fraction résiduelle restant après cette extraction et dans la fraction pyrite déterminées à partir de l'analyse répétée des échantillons S26 (12-14 cm) et UTN5 (23-26 cm) 15

Tableau 4.1 : Comparaison des valeurs de $\delta^{56}Fe_{Total}$, δ^{56} Fe_{HCl} et $\delta^{56}Fe_{Pyrite}$ de la présente étude à des valeurs de la littérature. 38

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 : Localisations des stations de carottage occupées par Gobeil et Macdonald lors de missions océanographiques réalisées entre 1990 et 2008 (figure tirée et modifiée d'une publication de Macdonald et Gobeil, 2012). 9

Figure 2.2 : Résumé des étapes du protocole de minéralisation des sédiments en vue d'en déterminer les teneurs totales en Fe, Al, Mn et S 11

Figure 2.3 : Résumé du protocole d'analyse des sédiments en deux étapes adopté dans le présent travail 12

Figure 2.4 : Résumé des étapes du protocole d'extraction opérationnelle de la pyrite 14

Figure 2.5 : Régression linéaire de la relation entre le $\delta^{57}Fe$ et le $\delta^{56}Fe$ 18

Figure 3.1 : Profils verticaux des teneurs en Al_{Total}, Mn_{Total}, S_{Total} et Fe_{Total}, et des rapports et Mn_{Total}/Al_{Total}, S_{Total}/Al_{Total} et Fe_{Total}/Al_{Total}. 24

Figure 3.2 : Profils verticaux des teneurs en Fe_{HCl}, $Fe_{Résiduel}$, Fe_{Pyrite} et S_{Pyrite} dans les sept carottes de sédiment analysées.. 25

Figure 3.3 : Variations de S_{Pyrite} en fonction de Fe_{Pyrite} (a) dans les carottes UTN5, S2, CG1 et (b) dans les carottes SS3 et CG2. 26

Figure 3.4 : Profils verticaux des valeurs du $\delta^{56}Fe$ du Fe_{Total}, du Fe_{HCl}, du $Fe_{Résiduel}$ et du Fe_{Pyrite} (présentées par rapport au matériau de référence IRMM-014) dans les sept carottes analysées.. 27

Figure 4.1 : Profils verticaux des teneurs en $Mn_{Authigène}$ (a) et $Fe_{Authigène}$ (b) dans les carottes de sédiment et inventaires cumulés (mg cm^{-2}) du contenu en $Mn_{authigène}$ et $Fe_{Authigène}$ entre l'interface eau-sédiment et 40 cm de profondeur sous cette interface. 32

Figure 4.2 : Comparaison intersites des teneurs en Fe_{HCl} (a), Fe_{Pyrite} (b), Fe_{HR} (c) et Fe_{Total} (d) dans les sédiments. 34

Figure 4.3 : Valeurs moyennes de toutes les mesures de $\delta^{56}Fe_{Total}$ (n = 46), $\delta^{56}Fe_{HCl}$ (n = 46) et $\delta^{56}Fe_{Pyrite}$ (n = 19) effectuées dans la présente étude. 36

Figure 4.4 : Comparaison intersites des signatures isotopiques ($\delta^{56}Fe$) du Fe_{HCl} (a), Fe_{HR} (b) et Fe_{Total} (c) dans les sédiments.. 40

Figure 4.5 : Schéma du transport du Fe dans un bassin euxinique tel que proposé initialement par Lyons *et al.* (2006). Figure reproduite à partir de celle publiée par Raiswell et Canfield (2012). 43

Figure 4.6 : Effets présumés sur le cycle du Fe dans l'océan Arctique d'une variation du niveau de la mer de l'ampleur de celle survenue depuis le dernier maximum glaciaire, soit environ ~ 120 m. Cette figure a été conçue originalement par Macdonald et Gobeil (2012) et est adaptée au cycle du Fe. 46

1 INTRODUCTION

1.1 Le cycle du Fe dans les océans

Le fer (Fe) est l'élément trace le plus abondant dans les organismes terrestres et marins (Raiswell *et al.*, 2012) et il joue un rôle essentiel dans la synthèse de la chlorophylle (John H. Martin *et al.*, 1988). Son cycle biogéochimique en milieu océanique est ainsi lié à celui du carbone et de nutriments comme le phosphore et l'azote (Tagliabue *et al.*, 2017). Élément très abondant dans la croûte terrestre, le Fe se trouve en concentration très faible dans les eaux océaniques oxydantes (Severmann *et al.*, 2010) où il peut constituer un facteur limitant la production primaire et par conséquent la captation du CO_2 atmosphérique (Aguilar-Islas *et al.*, 2013; Martin *et al.*, 1988; Tagliabue *et al.*, 2017). Le manque de Fe dissous entrave la photosynthèse dans environ 40% de la superficie de l'océan mondial (Elrod *et al.*, 2004), notamment dans l'océan Austral, le Pacifique équatorial et l'Atlantique Nord subpolaire (Tagliabue *et al.*, 2017). Malgré l'abondance de phosphore et d'azote dans ces immenses aires océaniques, la production primaire y est extrêmement faible, voire moins de 40 g C m^{-2} a^{-1} (Martin, 1990). Des expériences à grande échelle de fertilisation des eaux de surface en Fe dans le Pacifique équatorial (Martin *et al.*, 1994) et dans l'océan Austral (Boyd *et al.*, 2000) ont confirmé qu'une absence de Fe était la cause de la faible productivité biologique dans ces régions. L'intérêt d'étudier le Fe en milieu marin est donc très lié à la compréhension du rôle que cet élément joue dans le cycle du C et la régulation du climat passé et futur (Tagliabue *et al.*, 2017).

Bien qu'on saisisse l'importance du cycle biogéochimique océanique du Fe, on connait encore mal l'importance relative des sources et des puits de ce micronutriment essentiel dans l'océan global, de même que les processus qui en affectent la distribution (Lefèvre *et al.*, 1999; Tagliabue *et al.*, 2017). Les poussières atmosphériques ont longtemps été considérées comme étant la principale source externe de Fe dans les eaux océaniques de surface (Parekh *et al.*, 2004), mais on estime désormais que d'autres sources potentielles contribuent aussi de façon significative à l'inventaire océanique total de Fe dissous. Par exemple, Tagliabue *et al.* (2014) ont suggéré que l'hydrothermalisme puisse être la source dominante de Fe dans certaines régions circonscrites de l'océan global. Raiswell *et al.* (2006) ont d'autre part proposé que les icebergs apportent à l'océan mondial des quantités significatives de Fe réactif sous la forme d'oxyhydroxydes. Cette source de Fe aurait même été suffisante selon les auteurs pour

permettre, au cours du dernier maximum glaciaire, l'augmentation requise de productivité océanique nécessaire à la réduction de CO_2 atmosphérique observée dans les carottes de glace. Une autre source de Fe apparaissant comme majeure est la remobilisation du Fe réactif dans les sédiments côtiers et son exportation subséquente par divers mécanismes vers l'océan ouvert (Dale *et al.*, 2015; Severmann *et al.*, 2010). John *et al.* (2012) ont conclu que cette source spécifique contribue pour environ 4-12% de l'inventaire total en Fe dissous dans l'océan mondial. Il s'agit toutefois, à ma connaissance, de la seule estimation quantitative des flux de Fe en provenance des sédiments de la marge continentale et celle-ci s'appuie uniquement sur des données pour la marge continentale de la côte ouest des États-Unis (Elrod *et al.*, 2004).

1.2 Le cycle du Fe dans l'océan Arctique

L'océan Arctique présente des particularités uniques qui le distinguent des autres océans. Ainsi, plus de la moitié de sa superficie est occupée par les plateaux continentaux où la profondeur d'eau est de moins de 200 m (Macdonald *et al.*, 2015). À titre de comparaison, la zone de moins de 200 m dans l'océan mondial ne correspond qu'à environ 10% de sa superficie totale (Stein *et al.*, 2004). L'océan Arctique reçoit par ailleurs une quantité disproportionnellement importante d'eau douce (~3300 $km^3 an^{-1}$) via quatre fleuves majeurs, soit le Léna, l'Ob, le Yenisei et le Mackenzie, et d'autres rivières plus petites (Macdonald *et al.*, 2015). Son volume ne représente que 1% de celui de l'océan global, mais l'océan Arctique reçoit environ 11% de toutes les eaux douces apportées par les rivières à l'océan (Stein *et al.*, 2004). Les rivières arctiques apportent de surcroît des quantités importantes de nutriments et d'éléments traces à la marge continentale arctique, ce qui contribue à y stimuler la production primaire. Cette dernière est cependant particulièrement faible, voire moins de 10-15 g m^{-2} a^{-1} (Macdonald et Carmack, 1991; Wheeler *et al.,* 1996), sous la calotte glaciaire dans l'océan Arctique central.

Les régions polaires sont particulièrement sensibles au réchauffement planétaire et les effets contemporains de ce dernier observés dans l'océan Arctique sont apparemment nombreux (Macdonald *et al.*, 2015). L'étendue et l'épaisseur de la glace de mer arctique auraient notamment diminué de 30% depuis la fin des années 1970 (Stroeve *et al.*, 2012). L'érosion côtière se serait aussi beaucoup intensifiée dans les dernières décennies en raison de la fonte du pergélisol, du rehaussement du niveau de la mer, de l'allongement de la période d'eaux libres de glace et de l'augmentation de la fréquence de tempêtes majeures (Vonk *et al.*, 2012). La décharge des rivières arctiques aurait en outre significativement augmenté (McClelland *et al.*, 2006), et avec elle les apports en matière organique terrigène et en nutriments. Le cycle

biogéochimique du C en serait conséquemment altéré, de même que ceux des éléments couplés au cycle du C (Macdonald *et al.*, 2015; Kuzyk *et al.*, 2017). Entre 1998 et 2012, l'augmentation de la productivité primaire dans l'ensemble de l'océan polaire aurait été de l'ordre de 30% selon Arrigo *et al.* (2015). On a de plus estimé que la production primaire s'en trouverait accrue d'un facteur trois si une disparition complète du couvert de glace se produisait dans l'océan Arctique (Arrigo *et al.*, 2008).

L'étude de la distribution du Fe dans la colonne d'eau et les sédiments de l'océan Arctique n'a été entreprise que très récemment. Klunder *et al.* (2012a,b) ont entre autres montré que les concentrations en Fe dissous dans les eaux surface sont fortement influencées par les apports de Fe provenant des grands fleuves du continent eurasien que sont le Léna, l'Ob et le Yenisei. Les mêmes auteurs ont de plus mis en évidence l'importance de sources hydrothermales qui contribueraient à l'enrichissement en Fe des eaux profondes (>2000 m) du bassin Eurasien de l'océan Arctique central. Une partie du Fe que l'on retrouve dans les bassins profonds de l'océan Arctique proviendrait aussi de la convection le long du talus continental des eaux de fortes densités se formant sous la glace dans les mers épicontinentales et la remise en suspensions des sédiments (Klunder *et al.*, 2012b). Par ailleurs, l'analyse de carottes de sédiments des plaines abyssales de l'océan Arctique a mené März *et al.* (2012) à conclure que le cycle du Fe dans l'océan Arctique est influencé par l'alternance des périodes glaciaires et interglaciaires. L'augmentation de l'érosion côtière et de la production primaire en périodes interglaciaires contribueraient selon les auteurs à altérer le cycle du Fe. Plus récemment, Meinhardt *et al.* (2016) ont rapporté les premiers résultats sur les isotopes du Fe pour l'océan Arctique. Leurs mesures de la composition isotopique du Fe total dans des échantillons de carottes de sédiments prélevées en milieu abyssal les ont conduits à proposer que du Fe remobilisé dans les sédiments de la marge continentale lors de la diagenèse précoce est éventuellement exporté vers les sédiments des bassins profonds. Bien que ces travaux constituent des avancées significatives, ils demeurent tout de même insuffisants pour comprendre en profondeur le cycle biogéochimique du Fe dans l'océan Arctique. Des données pour les sédiments de la marge continentale arctique font particulièrement défaut.

1.3 Isotopes stables du Fe

Des développements analytiques et des améliorations méthodologiques relativement récentes rendent désormais possible la mesure à très haute précision de la composition isotopique de presque tous les éléments du tableau périodique, alors que, traditionnellement, de telles

mesures n'étaient possibles que pour des isotopes de basses masses comme C, H, N, O et S (Wiederhold, 2015). L'étude de la géochimie des isotopes de masses atomiques élevés, souvent qualifiés d'isotopes non traditionnels, est donc aujourd'hui en pleine expansion (Johnson *et al.*, 2004).

Lorsqu'un même élément possède plus de deux isotopes, ceux-ci diffèrent par le nombre de neutrons et un fractionnement isotopique résulte de cette différence de masse lorsque l'élément est impliqué dans des réactions ou des processus de transport (Wiederhold, 2015). Au cours d'une réaction, un fractionnement isotopique peut se créer faisant par exemple en sorte que les abondances relatives des isotopes de l'élément dans les réactifs et les produits de la réaction diffèrent (Beard *et al.*, 2003a). Pour des raisons de précision analytique, les résultats d'analyses isotopiques sont rapportés sous la forme d'un rapport d'abondance isotopique plutôt que sous celle de son abondance absolue. De plus, afin de permettre la comparaison des résultats entre les laboratoires, les chercheurs se servent d'une référence commune, comme le standard IRMM-014 de l'Institut des matériaux et mesures de référence de la Commission européenne, lequel est une solution de Fe pur en solution. Ainsi, la variation de l'abondance relative de l'isotope de masse x par rapport à l'isotope de masse y de l'élément E ($\delta^{x}\mathrm{E}$) s'exprime comme suit :

$$\delta\,{}^{x}\mathrm{E} = \left(\frac{\left({}^{x}\mathrm{E}/\,{}^{y}\mathrm{E}\right)_{\text{échantillon}}}{\left({}^{x}\mathrm{E}/\,{}^{y}\mathrm{E}\right)_{\text{standard}}} - 1\right) \times 10^{3} \qquad (1)$$

où $\left({}^{x}\mathrm{E}/\,{}^{y}\mathrm{E}\right)_{\text{échantillon}}$ et $\left({}^{x}\mathrm{E}/\,{}^{y}\mathrm{E}\right)_{\text{standard}}$ sont respectivement les rapports pour l'élément E de son isotope le plus lourd de masse x sur son plus léger de masse y dans l'échantillon et dans le standard (Johnson *et al.*, 2004).

Les applications des données sur la composition isotopique des éléments sont multiples. Les géochimistes les ont entre autres utilisées pour distinguer l'origine naturelle ou anthropique d'éléments comme le Zn (Chen *et al.*, 2008) ou le Mo (Chappaz *et al.*, 2012) dans l'environnement. Ils les ont en outre mises à profit pour identifier les processus de nature physique, chimique ou biologique dans lesquels les éléments sont impliqués dans différents géosystèmes. Il apparaît entre autres qu'une des sources majeures de variabilité isotopique est liée à des changements d'état d'oxydation (Johnson *et al.*, 2004), mais que des réactions de complexation et de sorption, et des processus tels que la diffusion, sont aussi à l'origine de fractionnements isotopiques détectables (Wiederhold, 2015).

Le Fe est un des éléments pour lesquels les données isotopiques dans la littérature s'accumulent rapidement. La possibilité que la composition isotopique du Fe puisse être utilisée comme traceur de l'activité biologique actuelle et passée dans les océans fut une source de motivation des premières études du domaine (Beard *et al.*, 1999b). Le Fe a quatre isotopes stables de masse atomique 54, 56, 57 et 58, dont les abondances moyennes sont respectivement de l'ordre de 5.85, 91.75, 2.12, et 0.28% (Dauphas *et al.*, 2006). Dans la majorité des travaux, les auteurs discutent essentiellement les résultats obtenus pour les deux isotopes les plus abondants, en l'occurrence le ^{54}Fe et le ^{56}Fe. L'intérêt des isotopes du Fe comme outil pour améliorer notre compréhension du cycle biogéochimique océanique du Fe a notamment été démontré dans les travaux pionniers de Beard *et al*, (2003a,b), Severmann *et al.* (2006, 2010), Fehr *et al.* (2008, 2010), Homoky *et al.* (2013), John *et al*. (2012), Scholz *et al*. (2014a,b) et Chever *et al.* (2015). Grâce à ces travaux, il est désormais bien établi que la réduction du Fe(III) ainsi que la formation de monosulfure de Fe et de pyrite (FeS_2) dans les sédiments créent des fractionnements isotopiques caractéristiques. Les données disponibles pour le milieu marin demeurent toutefois limitées à quelques sites, comme la marge continentale de la côte ouest des États-Unis, celles du Pérou et du sud-ouest de l'Afrique, la mer Baltique et la mer Noire. Pour ce qui concerne l'océan Arctique, aucune donnée n'a été publiée à ce jour pour les sédiments de la marge continentale, que ce soit pour le Fe total ou pour le Fe associé à des phases authigènes spécifiques comme les oxyhydroxydes ou la pyrite.

1.4 Objectif

Ce projet a pour objectif général l'accroissement des connaissances sur le cycle biogéochimique du Fe dans l'océan Arctique. Pour se faire, la distribution verticale des teneurs et de la composition isotopique du Fe total et du Fe associé à des fractions sédimentaires définies de manière opérationnelle par des méthodes d'extractions partielles furent déterminées dans les sédiments de sept carottes prélevées entre 51 m et 3130 m. L'ensemble de ces données contribue à démontrer l'importance de l'authigenèse du Fe dans les sédiments de la marge continentale arctique et suggère que ces derniers sont une source significative de Fe réactif pour l'océan polaire intérieur.

2 MÉTHODES

2.1 Sites et techniques de prélèvement

Les prélèvements des carottes de sédiment analysées pour le présent projet ont été effectués avec un carottier à boîte permettant d'obtenir des carottes d'une superficie de 600 cm^2 et d'environ 40-50 cm de longueur. Ils furent réalisés pendant des missions océanographiques à bord de brise-glaces de la Garde côtière canadienne qui eurent lieu entre 1990 et 1994 et au cours d'un projet canadien de l'Année polaire internationale en 2007 et 2008. Les emplacements des sites de prélèvements de la plupart des carottes obtenues lors de ces missions sont situés sur la carte présentée à la figure 2.1. Les positions des sept carottes analysées pour la présente étude sont encerclées en rouge sur cette carte et leurs coordonnées géographiques apparaissent au tableau 2.1, tout comme l'année de prélèvement et la profondeur d'eau à chacun des sites. Deux de ces carottes proviennent de la mer des Tchouktches, trois autres du plateau Mackenzie dans la mer de Beaufort et deux autres des profondeurs abyssales du bassin Canada.

La mer des Tchouktches, où les carottes S2 et UTN5 furent prélevées, est une mer peu profonde et très productive située entre les continents asiatique et américain au nord du détroit de Béring (Cooper *et al.*, 1997). La productivité primaire y atteint par endroit jusqu'à 800 g C m^{-1} a^{-1} en raison principalement des remontées d'eaux profondes enrichies en nutriments du Pacifique qui envahissent le détroit de Béring et pénètrent dans l'océan Arctique. Selon Naidu *et al.* (2004), une partie importante de cette abondante biomasse n'est pas dégradée dans la colonne d'eau et se dépose à l'interface eau-sédiment où elle stimule l'activité microbienne à l'origine de la diagenèse précoce. Les taux de sédimentation dans la mer des Tchouktches sont cependant mal établis; les seules études disponibles à ce jour suggèrent des taux pouvant atteindre jusqu'à 0,2–0,7 cm a^{-1} (Huh *et al.*, 1997, Kuzyk *et al.*, 2013).

Le plateau Mackenzie dans la mer de Beaufort, où les carottes CG1, CG3 et SS3 furent prélevées, est une région où la dynamique des courants est fortement influencée par le gyre de Beaufort. Ce plateau reçoit de surcroît du fleuve Mackenzie des apports considérables d'eau douce et de matières en suspension, lesquels atteignent des sommets entre les mois de mai et septembre (Macdonald et al., 1998). Le débit annuel moyen du Mackenzie ($3{,}3 \times 10^{11}$ m^3 a^{-1}) est notamment le quatrième en importance parmi les fleuves se déversant dans l'océan Arctique (Rachold *et al.*, 2004) et le 14e à l'échelle mondiale (Rood *et al.*, 2016). À lui seul, le Mackenzie

apporte à l'océan Arctique un peu plus de la moitié de la totalité des solides en suspension de l'ensemble des affluents de cet océan (Rood *et al.*, 2016). La productivité primaire moyenne sur le plateau Mackenzie est de l'ordre de 50 g C m^{-2} a^{-1} (Macdonald et al., 1998). Le taux de sédimentation déterminé par la méthode géochronologique du ^{210}Pb est respectivement de 0,20 cm a^{-1} et de 0,13 cm a^{-1} aux stations CG1 et CG2 (Kuzyk *et al.*, 2013), mais n'a jamais été estimé à ce jour à la station SS3.

Le bassin Canada, où les carottes S11 et S26 furent prélevées, occupe une part importante de l'océan Arctique abyssal dont la profondeur moyenne est de 2748 m (Jakobsson *et al.*, 2004). En raison de la couverture de glace pérenne, la productivité primaire dans le bassin Canada est faible, mais non négligeable. Elle atteindrait des valeurs de 5 à 15 g C m^{-2} a^{-1} dans et sous la glace de mer de l'océan Arctique central (Gosselin *et al.*, 1997; Sakshaug, 2004). Bien que mal connus, les taux de sédimentation dans le bassin Canada seraient très faibles; certains auteurs rapportent des taux de l'ordre de 0,1-0,3 cm ka^{-1} (Darby *et al.*, 1997), alors que d'autres suggèrent des valeurs de 0,02-0,3 cm ka^{-1} (Huh *et al.*, 1997).

Tableau 2.1 : Localisation des sites de prélèvement des profondeurs d'eau à ces sites et année du prélèvement

Station	Région	Latitude (N)	Longitude (O ou E)	Profondeur d'eau (m)	Année du prélèvement
UTN5	Mer des Tchouktches	67°40.2	168°57.5 (O)	51	2007
S2	Mer des Tchouktches	72°09.9	168°48.3 (O)	52	1994
CG1	Mer de Beaufort	70°33.7	142°51.5 (O)	204	2007
SS3	Mer de Beaufort	70°58.2	134°41.4 (O)	274	1990
CG2	Mer de Beaufort	70°42.0	142°49.9 (O)	619	2007
S11	Bassin Canada	76°39.2	173°23.1 (O)	2265	1994
S26	Bassin Canada	84°03.8	175°05.3 (E)	3130	1994

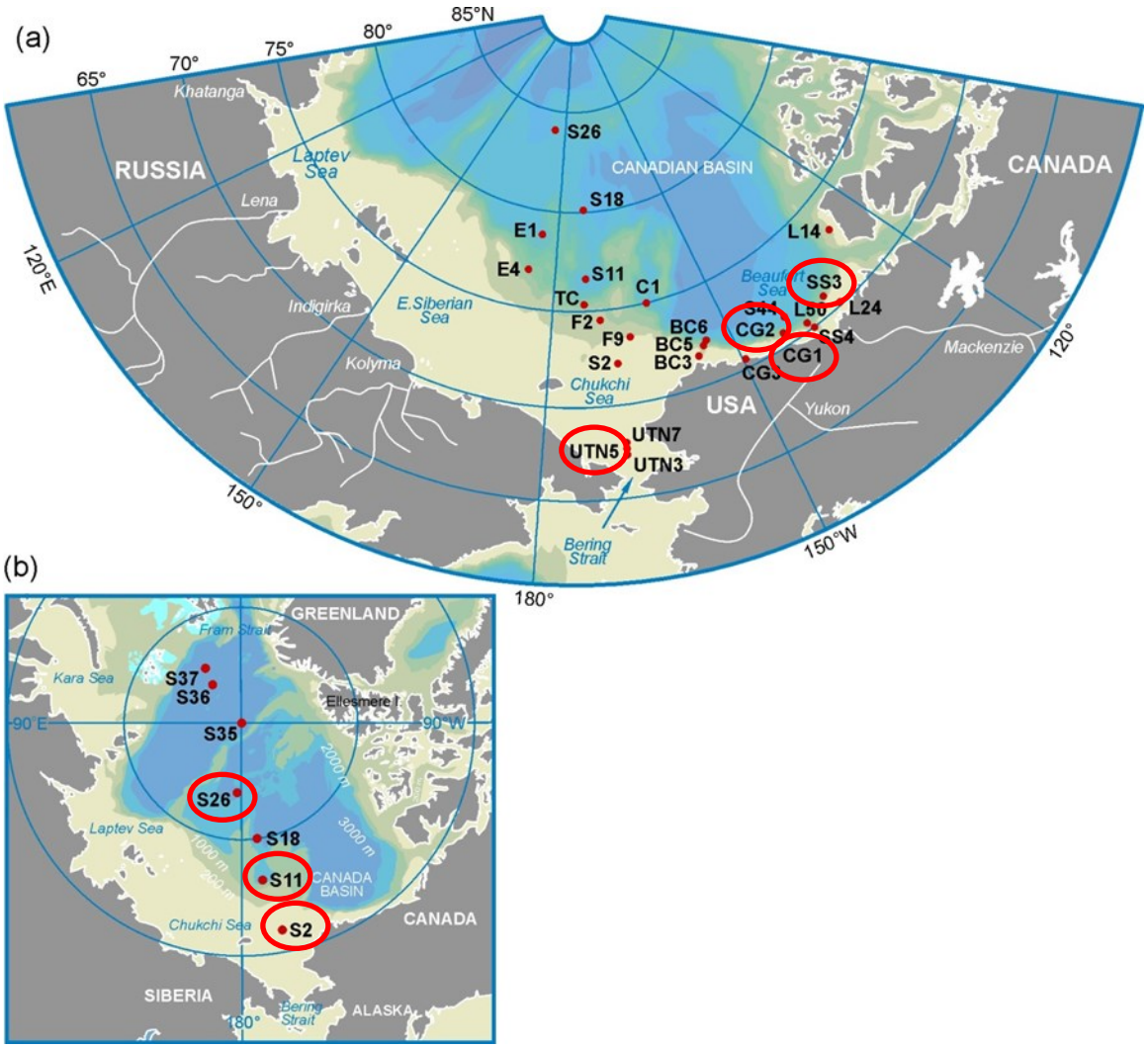


Figure 2.1 **Localisations des stations de carottage occupées par Gobeil et Macdonald lors de missions océanographiques réalisées entre 1990 et 2008 (figure tirée et modifiée d'une publication de Macdonald et Gobeil, 2012). Les sites encerclés en rouge sont ceux pour lesquels les carottes furent analysées dans le présent ouvrage. Il est à noter que les carottes de sédiment étaient subdivisées immédiatement après les prélèvements en couches de 0,5 ou de 1 cm d'épaisseur dans les premiers 10 cm sous l'interface eau-sédiment, puis en couches de 2 et de 3 ou 5 cm d'épaisseur jusque dans le bas de la carotte. Les sédiments en contact avec les parois en métal de la boîte du carottier n'ont pas été conservés (Macdonald et Gobeil., 2012).**

2.2 Analyses

2.2.1 Minéralisation des sédiments

Les sédiments ont été lyophilisés et homogénéisés par un broyage léger dans leurs contenants en polypropylèene avec une spatule recouverte de Teflon , puis complètement minéralisés avec des acides ultrapropres (grade optima) en s'inspirant du protocole de McLaren *et al.* (1995). Environ 50 mg de sédiment ont été pesés précisément dans un bécher en Teflon, auquel 10 mL d'acide nitrique (HNO_3) ont d'abord été ajoutés et chauffés pendant une heure sous reflux. L'acide a par la suite été évaporé presqu'à sec, puis 4 mL d'acide perchlorique ($HClO_4$) ont été ajoutés et chauffés sous reflux durant deux heures. Ces deux acides servent notamment à minéraliser le Fe associée à la matière organique et celui se trouvant sous diverses phases minérales non aliminosilicatés. Une fois le tout revenu à la température ambiante, 5 mL d'acide fluorhydrique (HF) ont enfin été ajoutés au bécher pour minéraliser entièrement les aluminosilicates pendant 12 heures. Après évaporation presqu'à sec sur une plaque chauffante, le résidu se trouvant au fond du bécher fut repris dans 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl 6 N) et conservé dans un tube de polypropylène. Les différentes étapes de ce protocole de minéralisation sont schématisées à la Figure 2.2. Il est à noter que les matériaux de référence PACS-2 (sédiment marin du Conseil national de recherche du Canada) et BHVO-2 (basalte de l'Observatoire volcanique hawaïen) ont aussi été minéralisés de la même manière que les échantillons de sédiments afin de déterminer la précision et l'exactitude des mesures effectuées par la suite (voir section 2.2.4).

2.2.2 Minéralisations séquentielles

Le Fe extractible du sédiment avec une solution d'HCl dilué (1 N) et le Fe résiduel après cette extraction ont aussi déterminés dans le présent travail. Ainsi, environ 50 mg de sédiment lyophilisé et broyé ont été pesés précisément dans un tube en polypropylène et agités mécaniquement pendant 24 h en présence de 5 mL d'une solution d'HCl dilué (1 N). Les échantillons ont été centrifugés par la suite pendant 10 min à 5000 rpm et le surnageant fut récupéré. Le volume de ce dernier fut augmenté à 10 mL par l'ajout de 4,58 mL d'HCl concentré (12 N) et 0,42 mL d'eau ultrapure de manière à obtenir une solution finale d'HCl 6 N. Selon Scholz *et al.* (2014b), ce protocole permet d'extraire les oxyhydroxydes et le monosulfure de Fe, mais très peu de Fe associé aux minéraux alumino-silicatés. Des protocoles très similaires pour extraire le Fe non associé aux alumino-silicates ont été employés dans d'autres études

(Fehr *et al.*, 2010, Fehr *et al.*, 2008, Severmann *et al.*, 2006). Le résidu d'extraction a été repris avec 10 mL d'HNO_3 concentré, transféré dans un bécher en Teflon et minéralisé selon la méthode décrite à la section précédente. Ce protocole d'analyse des sédiments en deux séquences est schématisé à la Figure 2.3. Le Fe ainsi extrait sera identifié Fe_{HCl} et $Fe_{Résiduel}$ ci-après dans ce travail.

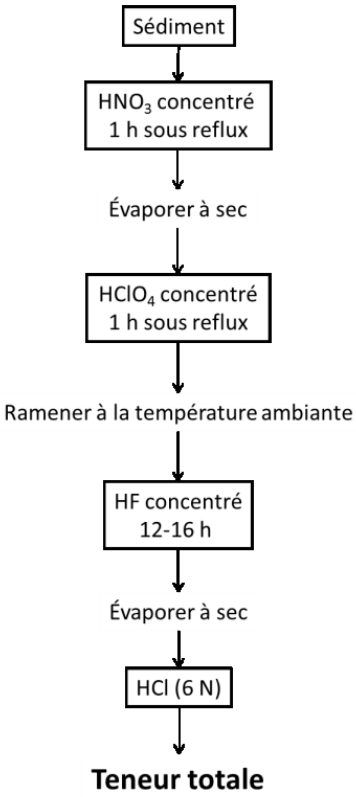


Figure 2.2 : Résumé des étapes du protocole de minéralisation des sédiments en vue d'en déterminer les teneurs totales en Fe, Al, Mn et S

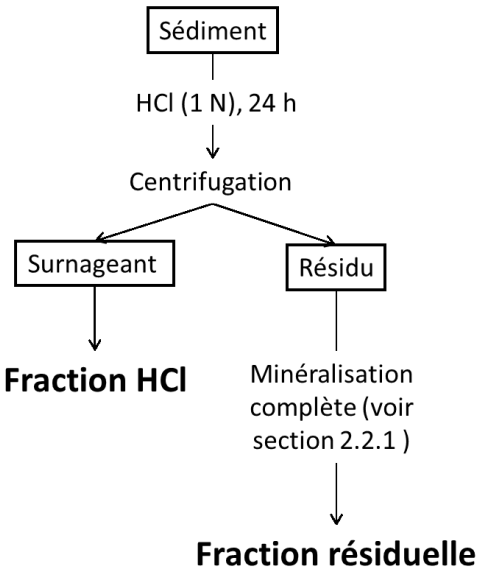


Figure 2.3 : Résumé du protocole d'analyse des sédiments en deux étapes adopté dans le présent travail

2.2.3 Extraction opérationnelle de la pyrite

Les teneurs en Fe et en S associés à la pyrite (FeS_2) ont été déterminés dans ce travail selon un protocole opérationnel inspiré de celui de Lord (1982). Environ 250 mg de sédiment lyophilisé ont été pesés précisément dans un tube en polypropylène et agités pendant 24 h en présence de 7,5 mL d'une solution d'HCl dilué (1 N). Le résidu de sédiment obtenu après centrifugation des échantillons pendant 10 min à 5000 rpm a été rincé avec 5 mL d'eau ultrapure, puis, après une deuxième centrifugation, fut agité pendant 1 h en présence de 5 mL d'HF concentré. Après centrifugation, rinçage à l'eau et deuxième centrifugation, le résidu fut de nouveau attaqué pendant 24 h avec 5 mL d'HF concentré à la température ambiante. Ces attaques successives avec l'HF avaient pour but de minéraliser les alumino-silicates contenus dans les sédiments. Enfin, le résidu de la deuxième extraction avec l'HF fut minéralisé avec 5 mL d'HNO_3 concentré afin de solubiliser FeS_2. Les surnageants obtenus après centrifugation furent dilués par un facteur deux et conservés pour les analyses subséquentes. Il est présumé que le Fe et le S s'y trouvant sont essentiellement associés à la pyrite. Dans la suite de ce travail, ils seront respectivement identifiés Fe_{Pyrite} et S_{Pyrite}. Les différentes étapes de ce protocole d'extraction sont schématisées à la Figure 2.4.

2.2.4 Détermination des teneurs des éléments

Les teneurs en Fe, Al, Mn et S des différentes solutions d'échantillons ont été déterminées par calibration externe avec un spectromètre d'émission atomique couplé à une torche plasma (ICP-AES). La précision et la justesse des teneurs totales des éléments furent obtenues par l'analyse répétée des matériaux de référence PACS-2 et BHVO-2 (Tableau 2.2). Les précisions des teneurs des éléments i) dans la fraction sédimentaire extraite avec une solution d'HCl (1 N), ii) dans la fraction résiduelle restant après cette extraction, et iii) dans la fraction pyrite furent déterminées à partir de l'analyse répétée de deux des échantillons (Tableau 2.3).

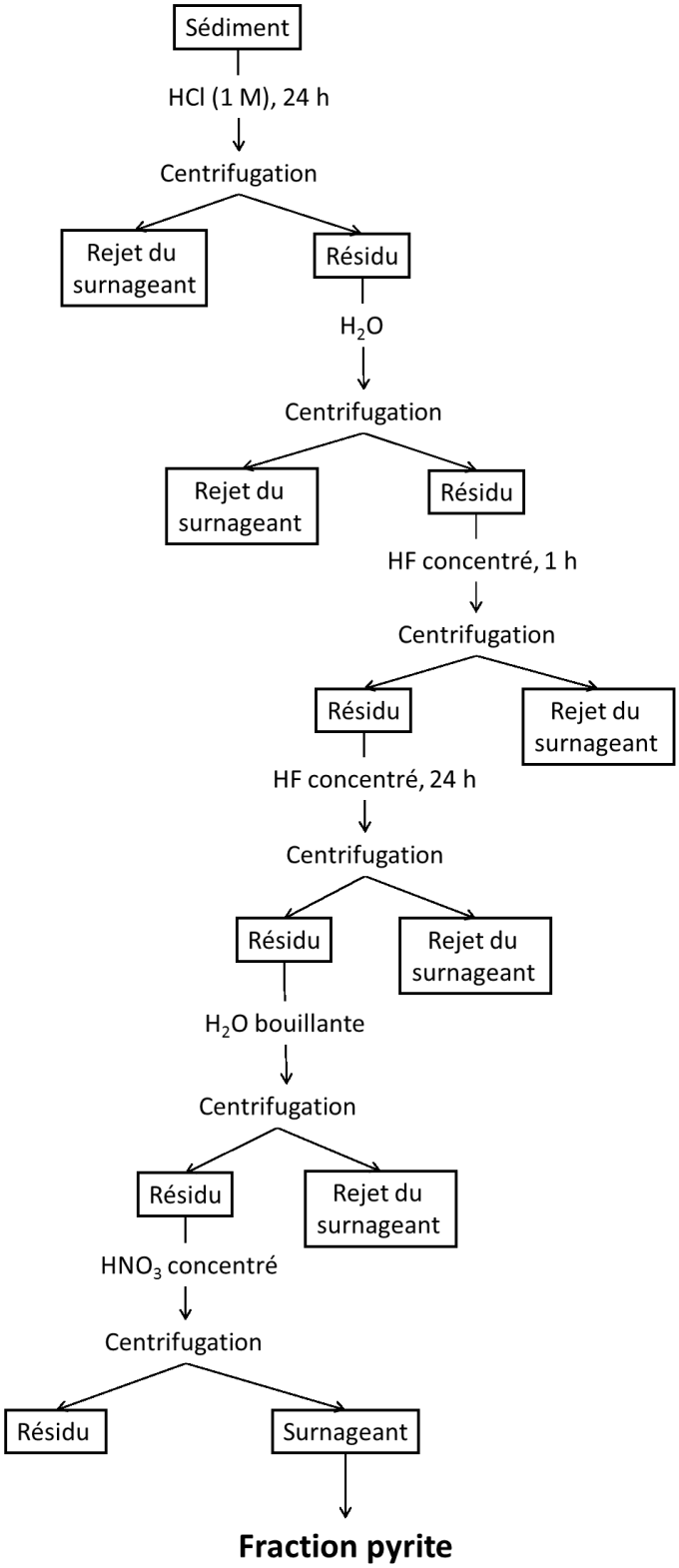


Figure 2.4 : Résumé des étapes du protocole d'extraction opérationnelle de la pyrite

Tableau 2.2 : Précision et justesse des mesures des éléments dans les matériaux de référence PACS-2 et BHVO-2

Élément	Standard	Teneur certifiée (mg/g)	Teneur mesurée (mg/g)	Précision (%)	Justesse (%)
Fe	BHVO-2 (n=6)	86,3 ± 1,4	84,0 ± 4,8	6	–3
	PACS-2 (n=4)	40,9 ± 0,6	35,8 ± 0,8	2	13
Al	BHVO-2 (n=6)	71,6 ± 0,8	72,8 ± 3,5	5	2
	PACS-2 (n=4)	66,2 ± 3,2	56,6 ± 1,4	3	14
Mn	BHVO-2 (n=6)	1,29 ± 0,04	1,19 ± 0,13	11	–8
	PACS-2 (n=4)	0,44 ± 0,19	0,38 ± 0,01	3	13
S	PACS-2 (n=4)	12,9 ± 1,3	11,5 ± 0,3	2	11

Tableau 2.3 : Précision des mesures de Fe et de S dans la fraction sédimentaire extraite avec une solution d'HCl diluée, dans la fraction résiduelle restant après cette extraction et dans la fraction pyrite déterminées à partir de l'analyse répétée des échantillons S26 (12-14 cm) et UTN5 (23-26 cm)

		Précision (%)	
Fraction	Échantillon	Fe	S
HCl	S26 12-14 cm (n=5)	1	2
Résiduelle	S26 12-14 cm (n=3)	1	2
Pyrite	UTN5 23-26 cm (n=3)	5	1

2.2.5 Limites de quantification du S et du Fe associés à la pyrite

La limite de quantification du S mesuré par ICP-AES, définie comme étant 10 fois l'écart-type du signal obtenu pour des blancs d'analyse, est de 1,2 mg L^{-1}. Considérant que 0,25 g de sédiment a été analysé et que le volume des solutions était de 10 mL, on peut conclure que la limite de quantification par gramme de sédiment est de 1,5 µmol g^{-1} (ou 0,05 mg g^{-1}). Puisque dans la pyrite, le rapport stœchiométrique Fe:S est de 0,5, nous déduisons que la limite de quantification du Fe_{Pyrite} est de 0,7 µmmol g^{-1} (ou 0,04 mg g^{-1}).

2.2.6 Mesure des isotopes stables du Fe

L'abondance relative des trois isotopes les plus abondants du Fe, soit ceux de masse 54, 56 et 57, dans les différentes solutions de sédiment a été déterminée à l'aide d'un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif et à multicollecteur (MC-ICP-MS; Nu Plasma II). Le principal défi associé à la mesure d'un isotope spécifique est l'élimination d'interférences causées par un isotope de même masse d'un autre élément ou par un complexe polyatomique qui aurait également une masse identique à celle de l'élément d'intérêt. Dans le cas du Fe, les interférences fréquemment rencontrées sont ^{54}Cr, $^{40}Ca^{16}O^{1}H$, $^{40}Ar^{14}N$, $^{40}Ar^{16}O$ et $^{40}Ar^{16}O^{1}H$ (Dauphas *et al.*, 2006).

Dans le présent travail, afin d'obtenir des échantillons de Fe dans une matrice moins chargée et débarrassée en ^{54}Cr et $^{40}Ca^{16}O^{1}H$, 1 mL des solutions d'échantillons de Fe_{Total}, Fe_{HCl} et $Fe_{Résiduel}$, se trouvant dans une matrice HCl 6 N fut déposé au sommet d'une colonne contenant une résine d'échange anionique (Bio Rad AG1 X4; 200-400 µm) selon le protocole décrit par Beard *et al.* (1999a). Les échantillons de Fe_{Pyrite} se trouvant dans une matrice HNO_3 8 N ont été évaporés à sec et repris dans une matrice de HCl 6 N, puis ils furent également purifiés par un passage sur la même résine. À forte normalité de HCl, le Fe forme des complexes avec les chlorures, ce qui lui confère une très grande affinité pour la résine anionique (Beard *et al.*, 1999a); le coefficient de partage $k = [Fe]_{(s)}/ [Fe]_{(aq)}$ étant de l'ordre de 10^3. Le ^{54}Cr et plusieurs autres éléments de la matrice ne sont quant à eux pas quantitativement retenus sur la résine (Dauphas *et al.*, 2006). Le Fe a ensuite été élué avec une solution de HCl à plus faible normalité (2 N). Pour réduire les risques de fractionnement isotopique au cours de la chromatographie, de courtes colonnes d'environ 2 cm de longueur ont été utilisées (Beard *et al.*, 1999a). L'éluat obtenu a ensuite été évaporé, puis, pour éliminer les complexes de chlorure (Dauphas *et al.*, 2009), 500 µL d'HNO_3 concentré ont été ajoutés au résidu d'évaporation. La

solution a de nouveau été évaporée à sec, puis le résidu fut repris dans une solution d'HNO_3 0,43 N.

Il y a toutefois des interférences qui ne peuvent pas être éliminées par chromatographie anionique, comme les espèces polyatomiques $^{40}Ar^{14}N$, $^{40}Ar^{16}O$ et $^{40}Ar^{16}O^{1}H$, dont les masses sont respectivement de 54, 56 et 57 et qui sont produites par la réaction du plasma d'Ar avec l'azote et l'oxygène présents dans l'atmosphère et dans les solutions. Pour réduire ces interférences, un système de désolvatation-nébulisation (Aridus II™) a été utilisé et les analyses ont été réalisées en mode haute résolution de masse. Ce mode est atteint en ajustant la fente de la source pour que la largeur du faisceau d'ions soit réduite afin de créer un espace exempt d'interférence (Dauphas *et al.*, 2006).

Les rapports $^{56}Fe/^{54}Fe$ et $^{57}Fe/^{54}Fe$ ont été mesurés dans les échantillons (n=3). Entre chaque mesure d'un échantillon, ces mêmes rapports ont été mesurés dans le standard de référence SRM 3126a (National Institute of Standards & Technology). À partir de ces mesures, le $\delta^{56}Fe$ et le $\delta^{57}Fe$ ont été calculés selon :

$$\delta^{56}Fe=\left(\frac{\left(^{56}Fe/^{54}Fe\right)_{\text{échantillon}}}{\left(^{56}Fe/^{54}Fe\right)_{\text{SRM 3126a moyen}}}-1\right)\times10^{3} \qquad (2)$$

$$\delta^{57}Fe=\left(\frac{\left(^{57}Fe/^{54}Fe\right)_{\text{échantillon}}}{\left(^{57}Fe/^{54}Fe\right)_{\text{SRM 3126a moyen}}}-1\right)\times10^{3} \qquad (3)$$

où $(^{56}Fe/^{54}Fe)_{\text{SRM 3126a moyen}}$ et $(^{57}Fe/^{54}Fe)_{\text{SRM 3126a moyen}}$ sont les moyennes des rapports $^{56}Fe/^{54}Fe$ et $^{57}Fe/^{54}Fe$ dans le standard SRM 3126a analysé immédiatement avant et après l'échantillon. Trois valeurs de $\delta^{56}Fe$ et de $\delta^{57}Fe$ ont ainsi été calculées pour chaque échantillon.

Pour vérifier la qualité des mesures isotopiques effectuées, nous avons mis en relation les valeurs de $\delta^{56}Fe$ et de $\delta^{57}Fe$. Lorsque le fractionnement isotopique est uniquement dû à des processus qui dépendent de la masse et que les variations sont infimes (<10‰), la relation entre le $\delta^{56}Fe$ et le $\delta^{57}Fe$ peut être approximée en fonction de la différence de masse des isotopes. L'équation générale pour un élément E est (Johnson *et al.*, 2004) :

$$\delta^{k}E\approx\left(\frac{k-j}{i-j}\right)\delta^{i}E \qquad (4)$$

où *i, j* et *k* sont respectivement les masses de trois des isotopes de l'élément E. Pour le Fe, cette équation devient :

$$\delta^{57}Fe \approx \left(\frac{57-54}{56-54}\right)\delta^{56}Fe \quad (5)$$

$$\delta^{57}Fe \approx 1{,}5 \cdot \delta^{56}Fe \quad (6)$$

Ainsi, le graphique de $\delta^{57}Fe$ en fonction de $\delta^{56}Fe$ donne théoriquement une droite de pente égale à 1,5 et d'ordonnée à l'origine égale à 0. Sur la Figure 2.5, où toutes les valeurs (n=156) de $\delta^{56}Fe$ et de $\delta^{57}Fe$ obtenues dans la présente étude sont affichées, une relation linéaire presque parfaite (r^2 = 0,992) de pente 1,5 entre $\delta^{57}Fe$ et $\delta^{56}Fe$ est observée. Celle-ci nous permet de conclure que le fractionnement observé est uniquement dépendant de la masse et que les mesures effectuées sont cohérentes.

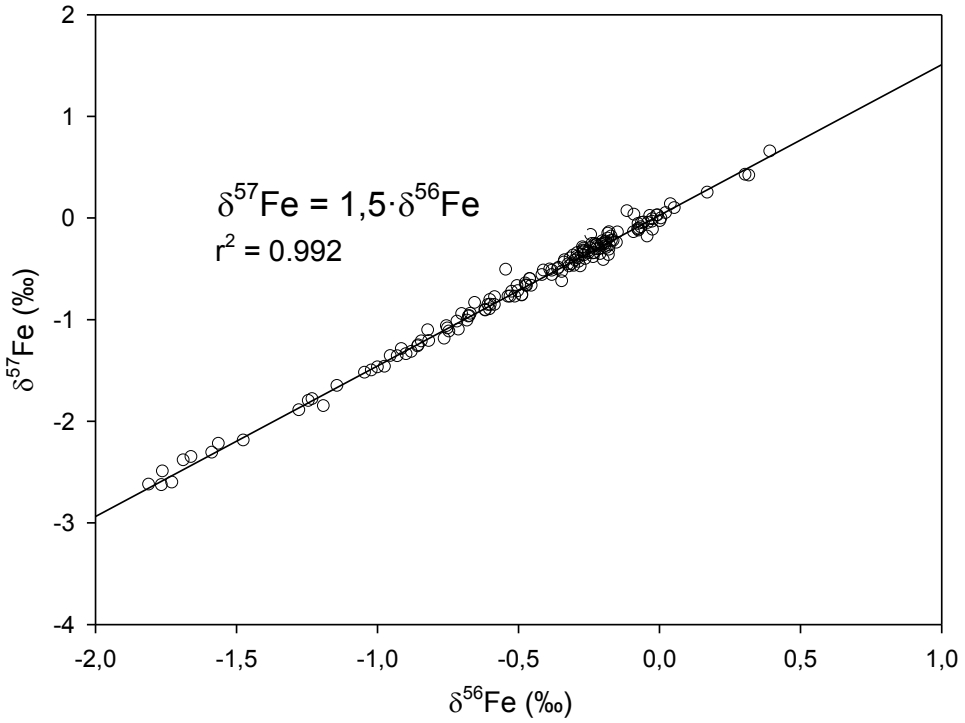


Figure 2.5 : Régression linéaire de la relation entre le $\delta^{57}Fe$ et le $\delta^{56}Fe$

Dans le présent travail, tel qu'adopté dans plusieurs travaux récents (e.g., Craddock *et al.*, 2011, Homoky *et al.*, 2013, Meinhardt *et al.*, 2016), nous présentons cependant les valeurs de $\delta^{56}Fe$ par rapport au matériau de référence IRMM-014 (Fe pur en solution aqueuse). Pour les convertir, l'équation suivante a été appliquée :

$$\delta^{56}Fe_3 = \delta^{56}Fe_1 + \delta^{56}Fe_2 + \frac{\delta^{56}Fe_1 + \delta^{56}Fe_2}{10^3} \text{ (Craig, 1957)} \quad (7)$$

où $\delta^{56}Fe_1$ est le $\delta^{56}Fe$ de l'échantillon mesuré par rapport au standard SRM-3126a, $\delta^{56}Fe_2$ est la valeur du $\delta^{56}Fe$ du standard SRM-3126a par rapport à IRMM-014 (+0,39‰ ; Rouxel *et al.*, 2010) et $\delta^{56}Fe_3$ est la valeur du $\delta^{56}Fe$ de l'échantillon par rapport à celle de IRMM-014.

Par ailleurs, la qualité de nos résultats a été vérifiée par l'analyse du matériau de référence BHVO-2 minéralisé à quatre reprises (n=4). Nous avons obtenu une valeur de $\delta^{56}Fe$ de 0,14 ± 0,05‰, ce qui est compris dans la gamme des valeurs rapportées dans la base de données GeoRem (Jochum *et al.*, 2005), lesquelles s'étendent de 0,099 ± 0,027‰ (Craddock *et al.*, 2013) à 0.128 ± 0.019‰ (Millet *et al.*, 2012). En plus de BHVO-2, nous avons analysé de façon répétée avant chaque session analytique un standard de référence maison d'hématite et pour lequel nous avons obtenu un écart type de ±0,08‰ en combinant les 18 valeurs obtenues.

3 RÉSULTATS

Cette section présente une description des profils verticaux dans les sédiments des teneurs des éléments mesurés (Fe, Mn, S et Al) et de la signature isotopique du Fe ($\delta^{56}Fe$) dans les sept carottes analysées. Tous les résultats bruts sont par ailleurs colligés en annexe.

3.1 Profils des teneurs totales en Al, Mn, S et Fe

Dans les carottes du plateau continental prélevées entre 51 m et 204 m de profondeur (UTN5, S2 et CG1), les teneurs en Al_{Total} et en Mn_{Total} varient peu en fonction de la profondeur dans les sédiments (Figure 3.1). Par contre, les teneurs en S_{Total} dans ces carottes augmentent avec la profondeur dans les sédiments. Les augmentations sont plus prononcées dans les deux carottes de la mer des Tchouktches (UTN5 et S2) que dans celle de la mer de Beaufort (CG1). Dans la carotte UTN5, les teneurs en S_{Total} s'accroissent notamment de 2,5 mg g^{-1} à 5,5 mg g^{-1} entre l'interface eau-sédiment et 30 cm de profondeur. Dans les trois mêmes carottes, le Fe_{Total} varie peu avec la profondeur, bien que les teneurs soient légèrement supérieures dans les sédiments sous l'interface eau-sédiment (~0 - 3 cm) que dans la partie profonde des carottes (>30 cm).

Dans les carottes de la pente continentale prélevées à 274 m (SS3) et 619 m (CG2), les teneurs en Al_{Total} sont aussi relativement peu variables en fonction de la profondeur (Figure 3.1). Contrairement à ce qu'on observe pour les carottes du plateau continental, les sédiments des carottes SS3 et CG2 exhibent cependant une très nette couche de surface enrichie en Mn dont l'épaisseur atteint respectivement environ 5 cm et 10 cm. Dans cette couche, la teneur maximale en Mn_{Total} est trouvée à 3,5 cm sous l'interface eau-sédiment (2,6 mg g^{-1}) dans la carotte SS3 et à 7,5 cm (6,2 mg g^{-1}) dans la carotte CG2. Sous cette couche de surface, les teneurs en Mn_{Total} demeurent relativement constantes en fonction de la profondeur. Les profils du S_{Total} sont aussi différents dans les carottes de la pente comparativement à ceux des carottes du plateau. Les teneurs en S_{Total} sont relativement peu élevées et constantes en fonction de la profondeur dans la carotte SS3, alors qu'elles diminuent avec la profondeur puis augmentent légèrement sous la couche de Mn dans la carotte CG2. Comme pour le Mn, une couche de surface enrichie en Fe_{Total} dans laquelle les teneurs maximales se trouvent sous l'interface eau-sédiment est observée dans les carottes SS3 et CG2. Sous cette couche, les teneurs en Fe_{Total} sont peu variables.

Dans les carottes prélevées dans l'océan Arctique profond à 2265 m (S11) et 3130 m (S26), les teneurs en Al_{Total} sont plus variables et plus élevées que dans les carottes du plateau continental (Figure 3.1). De même, les teneurs en Mn_{Total} sont plus élevées que celles des sédiments du plateau et de la pente continentale. Les teneurs sont maximales dans la partie supérieure des carottes (0–1 cm de profondeur), soit respectivement 8,4 mg g^{-1} et 9,3 mg g^{-1} aux stations S11 et S26, puis diminuent avec la profondeur, mais demeurent tout de même relativement plus élevées dans la partie profonde de ces carottes, en comparaison à celles de la marge continentale. Les teneurs en S_{Total} dans les carottes S11 et S26 sont par ailleurs plus élevées en surface, puis diminuent avec la profondeur. D'autre part, les teneurs en Fe_{Total} sont relativement élevées sur toute la longueur des carottes S11 et S26. Comme dans les carottes SS3 et CG2, les teneurs maximales sont trouvées plusieurs cm sous l'interface eau-sédiment, mais ce sont dans les carottes S11 et S26 que les teneurs en Fe_{Total} sont les plus élevées sous 30 cm de profondeur.

3.2 Profils des teneurs en Fe_{HCl} et $Fe_{Résiduel}$

Dans toutes les carottes, les profils des teneurs du Fe_{HCl} (Figure 3.2) sont très similaires à ceux du Fe_{Total} (Figure 3.1). Dans les carottes UTN5, S2 et CG1, les sédiments de surface sont légèrement enrichis en Fe_{HCl}. Par contre, des couches de surface fortement enrichies en Fe_{HCl} sont observées entre l'interface eau-sédiment et 10-15 cm de profondeur dans les carottes SS3 et CG2. Par ailleurs, dans les carottes S11 et S26, les teneurs maximales en Fe_{HCl}, tout comme celles de Fe_{Total}, sont trouvées dans la partie profonde des carottes. On peut enfin noter ici que la somme des teneurs en Fe_{HCl} et $Fe_{Résiduel}$ est équivalente en moyenne (n = 72) à 4.2% à celle du Fe_{Total}. Les écarts constatés sont en conséquence de l'ordre de l'erreur analytique.

3.3 Profils des teneurs en Fe_{Pyrite} et S_{Pyrite}

À l'instar du S_{Total} (Figure 3.1), les teneurs en S_{Pyrite} et Fe_{Pyrite} augmentent avec la profondeur sous l'interface eau-sédiment dans les carottes UTN5, S2 et CG1 (Figure 3.2). Dans les carottes de la pente continentale SS3 et CG2, les teneurs en S_{Pyrite} et en Fe_{Pyrite} sont détectables, mais proches des limites de détection, et n'augmentent pas ou très peu avec la profondeur. Dans les carottes S11 et S26 prélevées à plus grande profondeur et où le S_{Total} est peu élevé, les teneurs en S_{Pyrite} et Fe_{Pyrite} sont sous les limites de quantification, soit respectivement 0,05 mg g^{-1} et 0,04 mg g^{-1}.

La méthode utilisée pour extraire le S_{Pyrite} et Fe_{Pyrite} est opérationnelle. Des tests en laboratoire ont relevé qu'elle solubilise efficacement la pyrite contenue dans un sédiment, mais la possibilité que du Fe ou du S non associés à la pyrite se retrouvent aussi dans la solution finale ne peut pas être exclue. La spécificité de l'extraction vis-à-vis de la pyrite peut toutefois être appréciée en mettant en relation la concentration molaire du S et du Fe extraits et en comparant la pente de cette relation à la valeur du rapport molaire S/Fe de la pyrite (FeS_2). Une pente de 2 tendra à confirmer que le S et le Fe extraits étaient très probablement associés à la pyrite, et non pas à d'autres phases minérales où de la matière organique.

La Figure 3.3a montre que la pente de la droite de S_{Pyrite} en fonction de Fe_{Pyrite} dans les carottes UTN5, S2 et CG1, pour lesquelles les teneurs de ces paramètres sont les plus élevées, est de 2,0 (n = 32), ou de 1,8 lorsqu'on force la droite à passer par zéro, ce qui correspond de près à la valeur attendue pour la pyrite. La relation est par ailleurs hautement significative ($r^2 = 0,95$, n = 32). Par contre, dans les carottes SS3 et CG2, où les teneurs en S_{Pyrite} et Fe_{Pyrite} sont plus faibles, la pente de la relation (0,5) s'éloigne considérablement de la valeur attendue, sans compter que la relation est non significative ($r^2 = 0.199$) (Figure 3.3b). Ainsi, on peut conclure que les petites quantités de S et de Fe extraites des sédiments de ces carottes par la méthode utilisée n'étaient probablement pas principalement pas associées à la pyrite. Dans la suite de ce travail, la significativité de ces résultats ne sera en conséquence pas discutée.

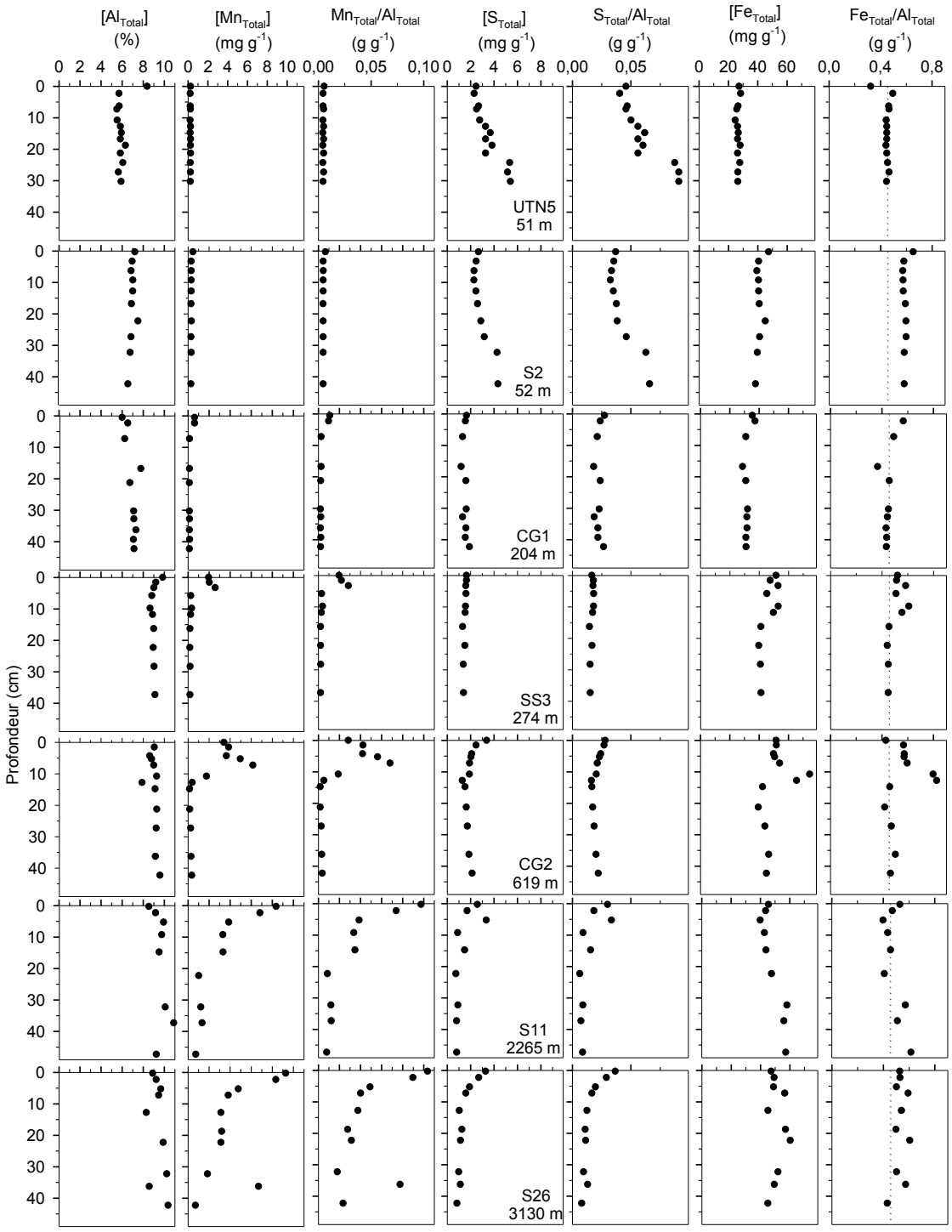


Figure 3.1 : **Profils verticaux des teneurs en Al_{Total}, Mn_{Total}, S_{Total} et Fe_{Total}, et des rapports et Mn_{Total}/Al_{Total}, S_{Total}/Al_{Total} et Fe_{Total}/Al_{Total}, dans les sept carottes de sédiment analysées. Les traits pointillés verticaux servent à faciliter la comparaison des valeurs entre les carottes.**

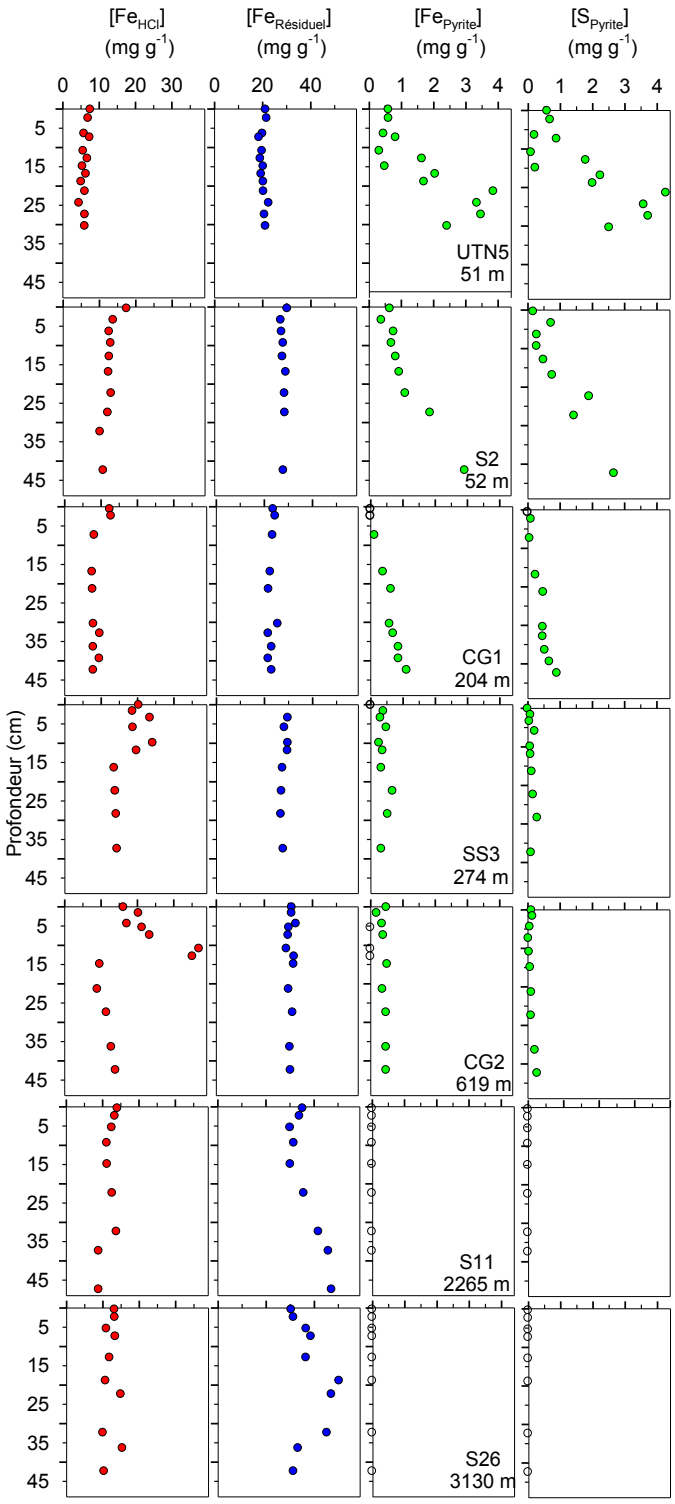
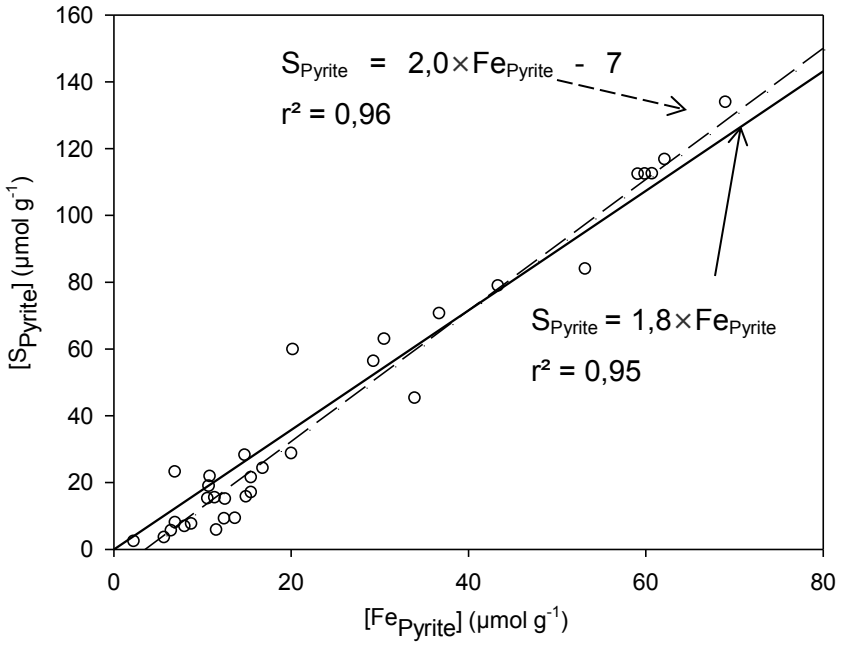


Figure 3.2 : **Profils verticaux des teneurs en Fe_{HCl}, $Fe_{Résiduel}$, Fe_{Pyrite} et S_{Pyrite} dans les sept carottes de sédiment analysées. Les valeurs de Fe_{Pyrite} et de S_{Pyrite} identifiées par des cercles vides signifient qu'elles sont sous la limite de quantification.**

a)



b)

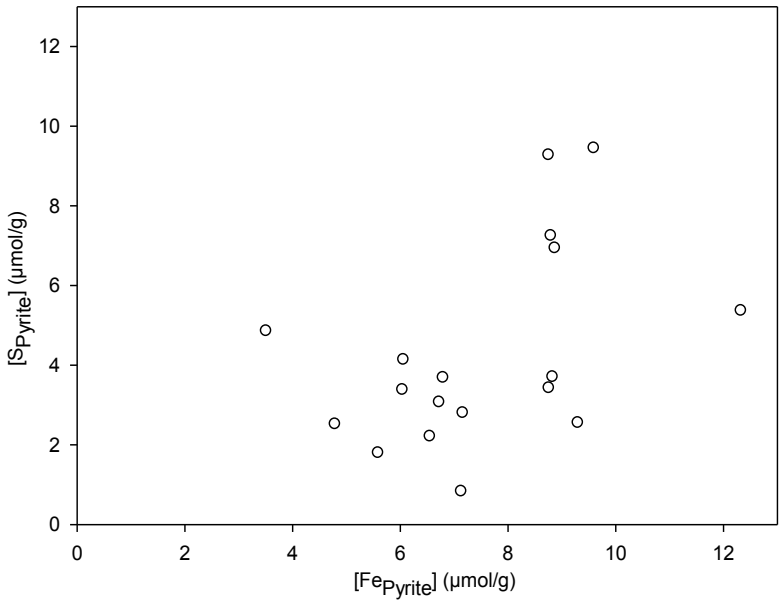


Figure 3.3 **Variations de S_{Pyrite} en fonction de Fe_{Pyrite} (a) dans les carottes UTN5, S2, CG1 et (b) dans les carottes SS3 et CG2.**

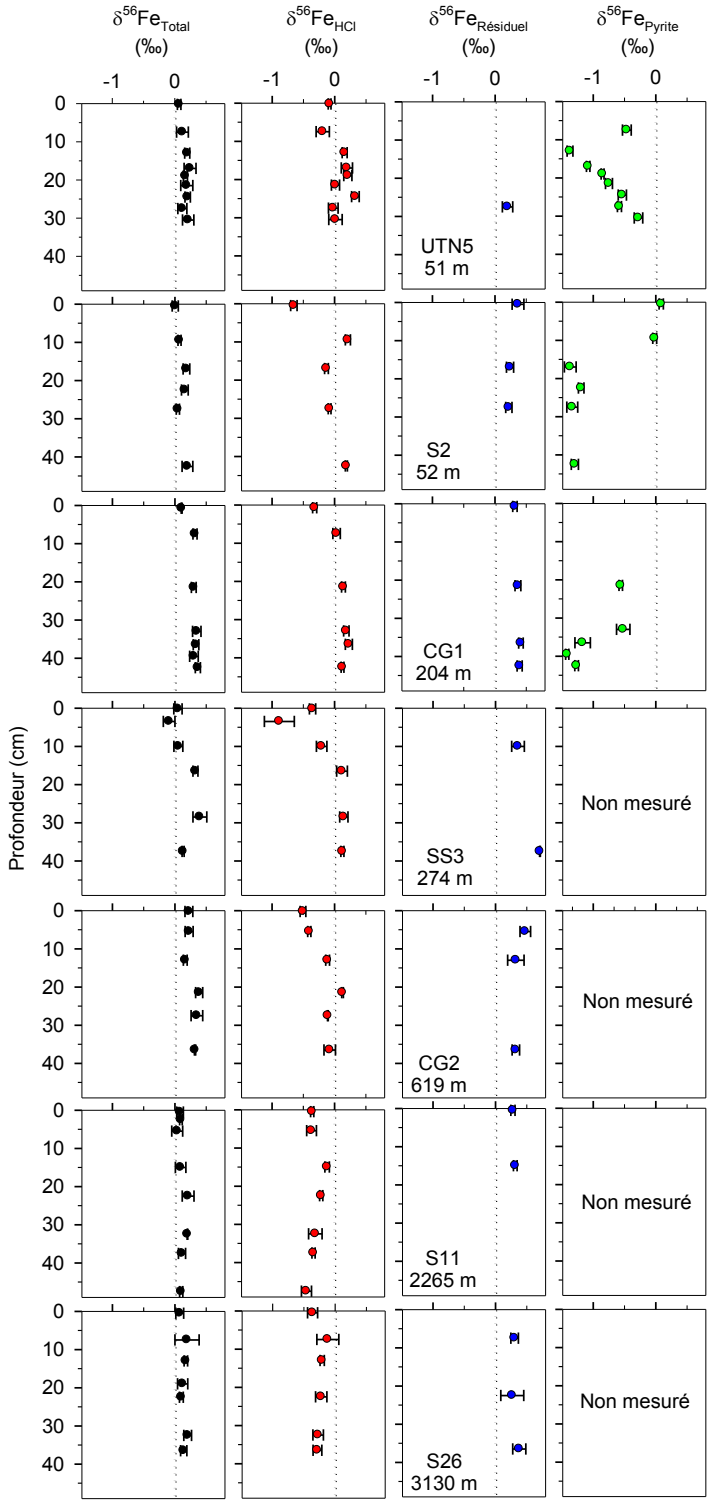


Figure 3.4 **Profils verticaux des valeurs du $\delta^{56}Fe$ du Fe_{Total}, du Fe_{HCl}, du $Fe_{Résiduel}$ et du Fe_{Pyrite} (présentées par rapport au matériau de référence IRMM-014) dans les sept carottes analysées. Les traits pointillés verticaux servent à faciliter la comparaison des valeurs entre les carottes.**

3.4 Profils verticaux du $\delta^{56}Fe$

Dans les carottes UTN5, S2 et CG1, toutes les valeurs de $\delta^{56}Fe$ du Fe_{Total} sont positives, alors que celles du Fe_{HCl} oscillent entre −0,65‰ et +0,33‰ (Figure 3.4). Dans les carottes SS3 et CG2, les valeurs de $\delta^{56}Fe$ du Fe_{Total} sont aussi positives, sauf à 3–4 cm de profondeur dans la carotte SS3 où une valeur légèrement négative fut obtenue (−0,09 ± 0,09‰). À l'opposé, les valeurs de $\delta^{56}Fe_{HCl}$ dans la partie supérieure des mêmes carottes sont toujours négatives, voire par exemple −0,88 ‰ à 3–4 cm de profondeur dans la carottes SS3 et −0,50 ‰ à 0–1 cm dans la carotte CG2. Dans les carottes du bassin Canada (S11 et S26), toutes les valeurs de $\delta^{56}Fe_{Total}$ sont positives, tandis que toutes les valeurs de $\delta^{56}Fe$ du Fe_{HCl} sont négatives (−0,45‰ – −0,12‰). Enfin, les valeurs de $\delta^{56}Fe$ du $Fe_{Résiduel}$ sont positives et toujours supérieures à celles du Fe_{Total} dans toutes les carottes. Il est à noter que les résultats obtenus pour le Fe_{Total} sont cohérents avec ceux obtenus par extractions séquentielles, puisque les termes de droite et de gauche de l'équation ci-dessous s'équivalent à ±0,07‰ (n = 18) près, ce qui est de l'ordre de la précision des mesures de $\delta^{56}Fe$, soit ±0,08‰ (voir section 2.2.6) :

$$\delta^{56}\mathrm{Fe}_{\mathrm{Total}} \approx \frac{\mathrm{Fe}_{\mathrm{HCl}}\delta^{56}\mathrm{Fe}_{\mathrm{HCl}}+\mathrm{Fe}_{\mathrm{Résiduel}}\delta^{56}\mathrm{Fe}_{\mathrm{Résiduel}}}{\mathrm{Fe}_{\mathrm{Total}}} \quad (8)$$

Pour ce qui est du $\delta^{56}Fe_{Pyrite}$ dans les carottes du plateau continental UTN5, S2 et CG1 (Figure 3.4), les valeurs sont toujours négatives (−1,42‰ – −0,2‰), et plus négatives que celles du Fe_{HCl}, à l'exception d'une valeur légèrement positive (0,09 ± 0,03‰) dans l'échantillon de surface de la carotte S2 (0–1 cm) où la teneur en Fe_{Pyrite} est très faible (0,7 $mg \cdot g^{-1}$).

4 DISCUSSION

4.1 Redistribution post-dépôt du Mn et du Fe

Les données de Mn exposées dans le présent travail sont cohérentes avec celles rapportées antérieurement pour l'océan Arctique par plusieurs auteurs (Li *et al.,* 1969; Gobeil *et al.*, 1997, Gobeil *et al.,* 2001; Macdonald et Gobeil, 2012; et Kuzyk *et al.,* 2017). Selon eux, les distributions verticales du Mn dans les sédiments sont induites par le métabolisme microbien du C_{org} qui consomme l'O_2, puis, d'autres accepteurs d'électrons lorsque l'O_2 est épuisé, dont les oxyhydroxydes de Mn. Une telle situation se produit quand l'O_2 est consommé plus rapidement qu'il ne diffuse dans les sédiments. Sous la couche aérobie des sédiments, le Mn(IV) se trouvant sous la forme d'oxyhydroxydes est alors réduit en Mn(II) dissous, lequel migre dans la colonne de sédiment et, éventuellement, se fixe de nouveau en phase solide. Il est notamment réoxydé en Mn(IV) en présence d'O_2 au voisinage de l'interface eau-sédiment. Ce cycle diagénétique du Mn, lequel a été abondamment discuté dans la littérature (e.g., Wangersky, 1965; Burdige, 2006; Hyun *et al.*, 2017), conduit souvent à la formation d'une couche de surface fortement enrichie en Mn par rapport aux sédiments sous-jacents, comme celle observée dans les carottes SS3 et CG2 (Figure 3.1).

Les points frappants de ressemblance entre les profils de Fe et de Mn dans les carottes de cette étude suggèrent que le métabolisme du C_{org} influence aussi fortement la distribution verticale du Fe dans les sédiments de l'océan Arctique. En condition anaérobie, l'oxydation du C_{org} couplée à la réduction des oxyhydroxydes de Fe(III) est aussi une réaction redox primaire ayant cours pendant les stades précoces de la diagenèse (Canfield *et al.*, 1993). Selon la thermodynamique, cette réaction est cependant moins favorable au plan énergétique que la réduction du Mn(IV) et elle se produit conséquemment plus en profondeur dans les sédiments, lorsque les oxyhydroxydes de Mn sont épuisés (Froelich *et al.*, 1979; Burdige, 2006). Elle conduit à la production de Fe(II) dissous dans les eaux interstitielles, dont une partie migre vers la colonne d'eau et se réoxyde, formant une couche de surface enrichie en Fe, dont les limites coïncident souvent d'assez près à celles de la couche enrichie en Mn (voir notamment les profils du Fe_{Total} et du Mn_{Total} dans les carottes SS3 et CG2 exhibés aux Figures 3.1 et 3.2).

Lorsqu'elles sont présentes dans les sédiments marins, les couches de surface enrichies en Mn et en Fe ont une épaisseur qui varie en fonction de la productivité du milieu et de la déposition du C_{org} à l'interface eau-sédiment (Kuzyk *et al.*, 2017). Lorsque la déposition du C_{org} est peu

importante, comme c'est le cas dans l'océan Arctique abyssal, l'O_2 est consommé lentement dans les sédiments et peut par conséquent pénétrer plus profondément sous l'interface eau-sédiment. Dans un tel cas, des teneurs élevées en Mn et en Fe authigènes sont généralement observées jusqu'à plusieurs cm de profondeur dans les sédiments (Kuzyk *et al.*, 2017). À l'opposé, une forte déposition de C_{org} augmente la respiration benthique et tend à réduire la profondeur à laquelle l'O_2 pénètre sous l'interface eau-sédiment, de même que l'épaisseur des couches de surface enrichies en Mn(IV) et en Fe(III). À l'extrême, ces couches sont d'à peine quelques mm (Canfield *et al.*, 2005), voire moins, ce qui est susceptible de favoriser le transport dans la colonne d'eau par bioirrigation ou diffusion du Mn(II) et/ou du Fe(II) remobilisés dans les sédiments (Macdonald et Gobeil, 2012; Elrod *et al.*, 2004; Aller, 1980).

La redistribution post-dépôt du Fe dans les sédiments est toutefois plus complexe que celle du Mn en raison de la formation de monosulfure de Fe (FeS) et de pyrite (FeS_2) lorsque la réduction du sulfate produit du S réduit dans les sédiments (Berner, 1970). La réduction du sulfate couplée à l'oxydation du C_{org} dans les sédiments marins peut être effective dans le proche voisinage de l'interface eau-sédiment, mais uniquement si la déposition du C_{org} est à ce point élevée que les autres oxydants potentiels, en l'occurrence l'O_2, le nitrate et les oxyhydroxydes de Mn et de Fe, ont été utilisés. Par contre, en raison d'un taux de réduction de sulfate extrêmement faible en milieu océanique abyssal, il est connu que la formation de pyrite dans les sédiments de ce milieu y est négligeable (Canfield *et al.*, 2005). Ainsi, on peut présumer que les teneurs sous la limite de détection de Fe_{Pyrite} dans les sédiments des carottes S11 et S26 sont dues à l'absence significative d'une réduction du sulfate dans ces sédiments vraisemblablement riches en oxydants. À l'opposé, la réduction du sulfate est probablement plus importante dans les sédiments dépourvus en oxydants provenant de zones productives comme celle de la mer des Tchouktches, ce que tend à confirmer l'augmentation avec la profondeur sous l'interface eau-sédiment des teneurs en Fe_{Pyrite} dans les carottes UTN5 et S2 (Figure 3.2).

4.2 Enrichissement des sédiments en Mn et Fe authigènes

La présence de Mn et de Fe authigènes dans les sédiments peut être appréciée à l'aide de la formule ci-dessous si l'on présume que l'Al authigène est négligeable (Kuzyk *et al.*, 2017) :

$$X_{\text{Authigène}} = X_{\text{Total}} - Al_{\text{Total}} \times \left(\frac{X}{Al}\right)_{\text{Lithogène}} \quad (9)$$

où X représente l'élément considéré, en l'occurrence le Mn ou le Fe, $X_{Authigène}$ la teneur de X se trouvant sous une forme authigène dans les sédiments, X_{Total} et Al_{Total} le contenu total mesuré de X et de Al dans les sédiments, et $(X/Al)_{Lithogène}$ le rapport X/Al qui caractérise la composante lithogène des sédiments. Macdonald et Gobeil (2012) ont proposé que le rapport $(Mn/Al)_{Lithogène}$ est de 5,9 $\times 10^{-3}$ g g^{-1} dans les mers de Béring et des Tchouktches (carottes UTN5 et S2) et de 3.3 $\times$ 10^{-3} g g^{-1} dans la mer de Beaufort et le bassin Canada (carottes CG1, CG2, SS3, S11 et S26), ce que j'ai adopté ci-après. Dans le cas du Fe, cependant, j'ai considéré que le plus petit rapport Fe_{Total}/Al_{Total} déterminé dans une carotte donnée équivalait à la valeur de $(Fe/Al)_{Lithogène}$ de cette carotte. Cette approche a été adoptée précédemment pour les sédiments de l'océan Arctique par Meinhardt *et al.* (2016). Bien qu'imparfaite, elle pallie à l'absence d'une connaissance adéquate des variations spatiales du rapport Fe/Al caractérisant la fraction lithogène des sédiments de l'océan Arctique.

Les variations verticales dans les sédiments des teneurs en $Mn_{Authigène}$ sont illustrées sur la Figure 4.1a. Dans les carottes UTN5 et S2, il n'y pas d'enrichissement notable en $Mn_{Authigène}$. Par contre, une couche de sédiment de surface enrichie en $Mn_{Authigène}$ commence à être apparente dans la carotte CG1 et devient de plus en plus prononcée dans les carottes SS3 et CG2. Dans ces carottes, les teneurs maximales de $Mn_{Authigène}$ atteignent respectivement 0,5, 2,3 et 5,9 mg g^{-1} à 0,75 cm, 3,5 cm et 7,5 cm sous l'interface eau-sédiment. Sous la couche de surface enrichie en Mn, les sédiments ne sont toutefois nullement enrichis en $Mn_{Authigène}$. Dans les carottes S11 et S26, où des enrichissements importants en $Mn_{Authigène}$ sont aussi observés dans les sédiments de surface, les sédiments sont par contre aussi enrichis dans la partie profonde des carottes. Les profils exhibent des teneurs en $Mn_{Authigène}$ supérieures à 0,9 et 1,5 mg g^{-1} sous 30 cm de profondeur respectivement dans les carottes S11 et S26. L'enrichissement des sédiments de bassin en $Mn_{Authigène}$ peut également être mis en évidence sur la base du calcul de l'inventaire cumulé (I) du $Mn_{Authigène}$ entre 0 et 40 cm :

$$\mathrm{I} = \sum_{x=1}^{x=n} \left(1 - \varphi\right) \times \rho \times \mathrm{Mn}_{\mathrm{Authigène}} \times \mathrm{h} \qquad (10)$$

où φ est la porosité du sédiment, ρ la densité du sédiment (ρ = 2,65 g cm^{-3}), h l'épaisseur de la couche de sédiment considérée et n le nombre de couches échantillonnées entre l'interface eau-sédiment et 40 cm de profondeur. Alors que les inventaires sont inférieurs à 2 mg cm^{-2} dans les sédiments de la zone littorale, ils augmentent progressivement et atteignent 73 et 123 mg cm^{-2} dans les carottes S11 et S26 prélevées respectivement à des profondeurs de 2265 m et 3130 m (Figure 4.1a).

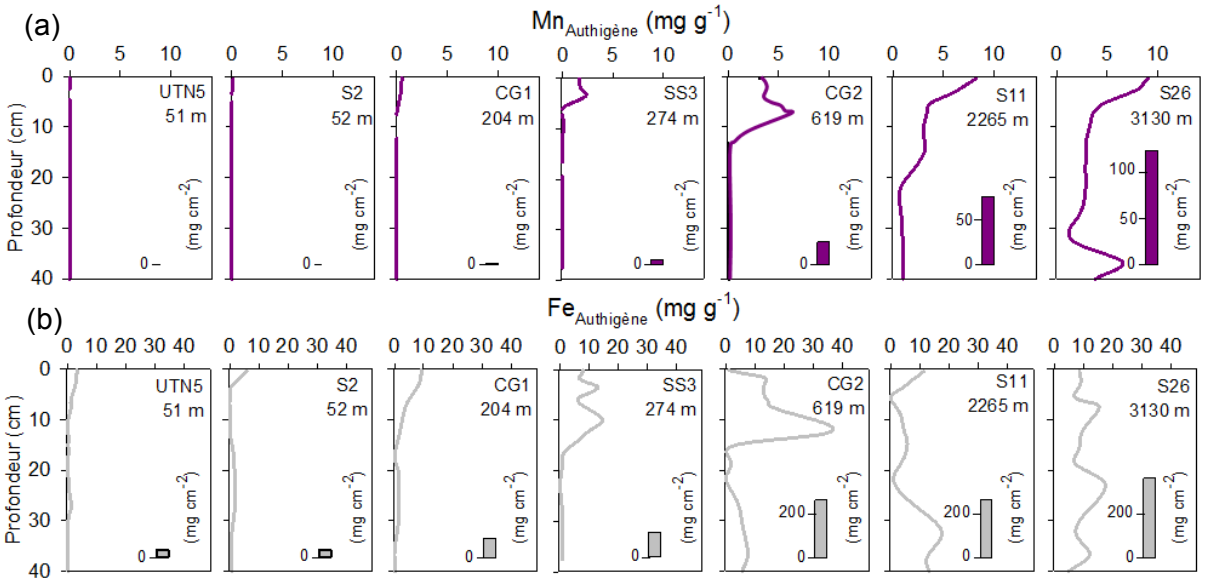


Figure 4.1 **Profils verticaux des teneurs en $Mn_{Authigène}$ (a) et $Fe_{Authigène}$ (b) dans les carottes de sédiment et inventaires cumulés (mg cm^{-2}) du contenu en $Mn_{authigène}$ et $Fe_{Authigène}$ entre l'interface eau-sédiment et 40 cm de profondeur sous cette interface.**

Les profils des teneurs en $Fe_{Authigène}$ (Figure 4.1b) montrent, comme ceux de $Mn_{Authigène}$, que les sédiments de l'océan Arctique sont plus enrichis en Fe authigène dans les carottes de bassin que dans celles du plateau continental arctique. Cependant, le $Fe_{Authigène}$ est déjà présent en profondeur dans les carottes de la marge continentale arctique (UTN5, S2, CG1, et CG2), ce qui n'était pas le cas pour le $Mn_{Authigène}$. Dans les carottes UTN5, S2 et CG1, ce résultat reflète entre autres la présence de Fe_{Pyrite} qui atteint respectivement dans ces carottes jusqu'à 3,5 3,0 et 1,1 mg g^{-1} (Figure 3.2). Dans la carotte CG2 prélevée à une plus grande profondeur d'eau (619 m) et où les teneurs de Fe_{Pyrite} sont à peine détectables, de même que dans les carottes du bassin Canada (S11 et S26), les teneurs élevées de $Fe_{authigène}$ jusqu'à 40 cm sous l'interface eau-sédiment seraient plutôt dues à la persistance en profondeur d'oxyhydroxydes de Fe tel que discuté précédemment. À l'instar des teneurs, les inventaires cumulés de $Fe_{authigène}$ les plus élevés se retrouvent dans les carottes de bassin (~ 300 mg cm^{-2}), tandis qu'ils sont les plus faibles (< 80 mg cm^{-2}) dans les sédiments du plateau continental arctique (Figure 4.1.b).

4.3 Comparaisons intersites des teneurs moyennes en Fe_{HCl}, Fe_{Pyrite} et Fe_{Total}

Les données des extractions partielles tendent à confirmer les observations faites ci-dessus à l'effet que les sédiments de bassin sont enrichis en $Fe_{Authigène}$ par rapport aux sédiments de la zone littorale. Ainsi, les teneurs moyennes en Fe_{HCl} (Figure 4.2a) sont significativement ($p<0,01$) plus élevées dans les sédiments de bassin (12,2 ± 1,9 mg g^{-1}, n = 19) et de pente (18,7 ± 7,1 mg g^{-1}, n = 22) que dans les sédiments de plateau (9,2 ± 3,2 mg g^{-1}, n = 33). De plus, cette tendance persiste même lorsque les teneurs de Fe_{Pyrite} sont additionnées à celles du Fe_{HCl}. Les teneurs mesurées en Fe_{Pyrite} atteignent jusqu'à 3,9 mg g^{-1}, mais ne sont en moyenne dans les trois carottes UNT5, S2 et CG1 que de 1,3 ± 1,0 mg g^{-1} (n = 33). Ainsi, la teneur moyenne dans les sédiments des mêmes carottes du plateau continental arctique du Fe « hautement réactif » (Fe_{HR}), lequel est défini comme la somme du Fe_{HCl} et du Fe_{Pyrite} (Scholz *et al.*, 2014b), soit 10,4 ± 3,0 mg g^{-1} (n = 33), demeure significativement ($p < 0,01$) moins élevée que celles des carottes de pente (19,0 ± 7,0 mg g^{-1}, n = 22) et de bassin (12,2 ± 1,9 mg g^{-1}, n = 19) (Figure 4.2c). Enfin, on peut noter que les teneurs en Fe_{Total} sont aussi significativement plus élevées ($p<0,01$) dans les sédiments de bassin et de pente que dans ceux de plateau (Figure 4.2d). La distribution spatiale du Fe à grande échelle dans l'océan Arctique montre donc des similitudes importantes avec celle du Mn tel que mise en évidence précédemment par Macdonald et Gobeil (2012).

4.4 Fractionnement isotopique du Fe pendant la diagenèse précoce

Les valeurs moyennes de toutes les mesures de $\delta^{56}Fe_{Total}$ (n = 46), $\delta^{56}Fe_{HCl}$ (n = 46) et $\delta^{56}Fe_{Pyrite}$ (n = 19) effectuées dans la présente étude sont données à la figure 4.3 et comparées à des valeurs de la littérature pour des roches ignées et d'autres sédiments marins au tableau 4.1.

La valeur moyenne de $\delta^{56}Fe$ du Fe_{Total}, soit 0,18 ± 0,11‰ (n = 46), est légèrement supérieure à celle rapportée par Beard *et al*. (2003a) pour des roches ignées, soit 0,09 ± 0,05‰ (n = 46). Elle est également à peine plus élevée que celle de Beard *et al.* (2003b) pour des sédiments marins modernes ($\delta^{56}Fe_{Total}$ = 0,13 ± 0,07‰, n = 14), de celle de Severmann *et al.* (2006) pour les sédiments du Canyon Monterey et de la baie de Santa Barbara sur la côte pacifique américaine ($\delta^{56}Fe_{Total}$ = 0,09 ± 0,05‰, n = 21), et de celle de Homoky *et al.* (2013) pour les sédiments de la marge continentale atlantique sud-africaine ($\delta^{56}Fe_{Total}$ = 0,08 ± 0,07‰, n = 17). La composition isotopique moyenne du Fe_{Total} mesurée dans les sédiments de l'océan Arctique pour la présente

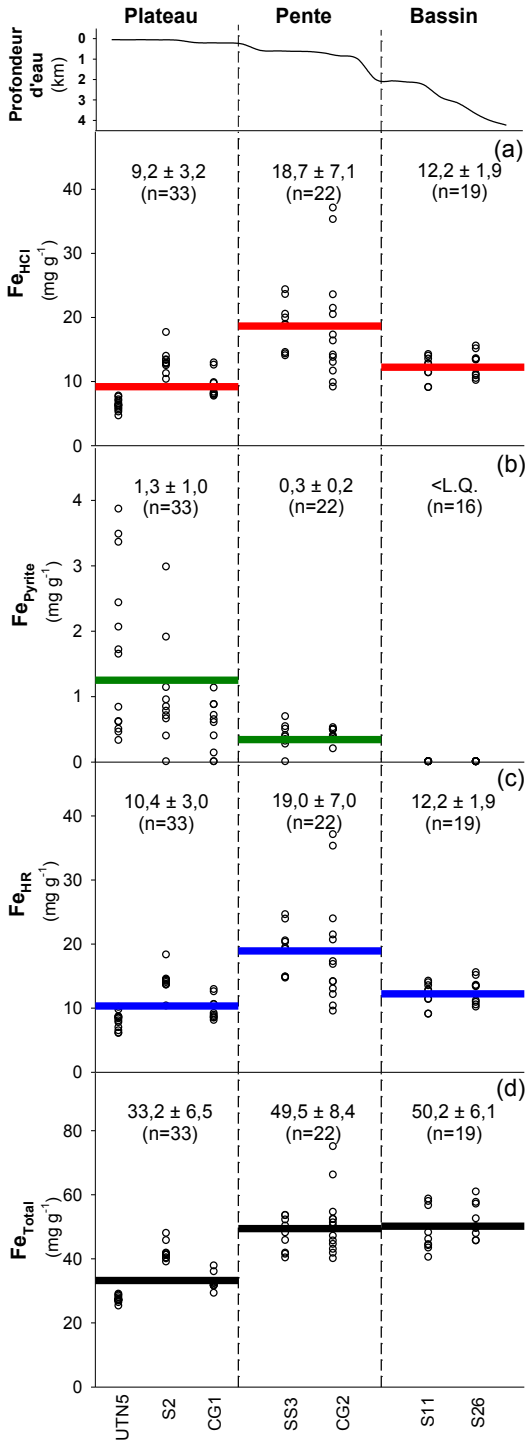


Figure 4.2 **Comparaison intersites des teneurs en Fe_{HCl} (a), Fe_{Pyrite} (b), Fe_{HR} (c) et Fe_{Total} (d) dans les sédiments. Les valeurs moyennes exhibées sont celles de toutes les mesures effectuées dans les carottes regroupées en trois catégories : celles prélevées sur le plateau continental à des profondeurs d'eau entre environ 50 m et 200 m, celles prélevées sur la pente continentale à plus de 200 m, mais à moins de 650 m, et celles prélevées en bassin profond à plus de 2200 m.**

étude est aussi légèrement plus élevée que celle fournie récemment par Meinhardt *et al.* (2016) pour des sédiments de carottes de l'océan Arctique prélevées à des profondeurs d'eau variant entre 1600 m et 3500 m dans le bassin Canada et dans le bassin Eurasien (0,06 ± 0,10, n = 26). Toutefois, lorsqu'on considère seulement la valeur moyenne du $\delta^{56}Fe_{Total}$ de nos carottes prélevées à des profondeurs d'eau comparables, en l'occurrence les carottes du bassin Canada (S11 et S26), celle-ci ($\delta^{56}Fe_{Total}$ = 0,13 ± 0,05‰, n = 15) n'est pas significativement différente (p<0,001) de celle rapportée par Meinhardt *et al.* (2016).

Les valeurs de $\delta^{56}Fe_{Total}$ obtenues dans la présente étude sont en outre comparables à celles mesurées dans les sédiments se trouvant dans la zone côtière oxygénée de la mer Noire ($\delta^{56}Fe_{Total}$ = 0,16 ± 0,04‰, n = 19; Severmann *et al.*, 2008). Par contre, elles sont significativement (p<0,001) plus élevées que celles ($\delta^{56}Fe_{Total}$ = −0,13 ± 0,09‰, n = 15) des sédiments de la zone euxinique profonde de la mer Noire, où il y a absence d'O_2, mais présence de H_2S dans la colonne d'eau (Severmann *et al.*, 2008), et également de celles rapportées pour le bassin périodiquement euxinique de la mer Baltique, soit $\delta^{56}Fe_{Total}$ = −0,14 ± 0,10‰ (n = 6) d'après Fehr *et al.* (2008) et $\delta^{56}Fe_{Total}$ = −0,28 ± 0,20‰ (n=8) d'après Fehr *et al.* (2010). Les auteurs de ces études expliquent les valeurs négatives de $\delta^{56}Fe_{Total}$ dans les sédiments marins des bassins euxiniques du fait d'un fractionnement isotopique lors de la remobilisation du Fe dans les sédiments de la zone côtière oxygénée et de son exportation subséquente vers les bassins euxiniques, où il s'accumule dans les sédiments sous la forme de sulfure de Fe enrichi en ^{54}Fe (Severmann *et al.*, 2008).

La valeur moyenne du $\delta^{56}Fe$ du Fe_{HCl} (−0,12 ± 0,26‰, n=46) mesurée dans cette étude (Figure 4.3 et Tableau 4.1) est significativement (p<0,001) plus négative que celle du Fe_{Total} (0,18 ± 0,11‰, n=46). Cette observation est en accord avec ce qui a été mesuré dans les sédiments du Canyon Monterey (Tableau 4.1), où le Fe_{HCl} est aussi enrichi en ^{54}Fe par rapport au Fe_{Total} ($\delta^{56}Fe_{HCl}$ = −0,35 ± 0,17‰ vs $\delta^{56}Fe_{Total}$ = 0,09 ± 0,05‰; Severmann *et al.*, 2006). Selon les auteurs, une telle différence s'explique par la réduction dissimilatoire du Fe par les microorganismes, laquelle engendre un fractionnement isotopique. Il a notamment été démontré que la réduction microbienne d'un substrat d'oxyhydroxydes de Fe(III) en Fe(II) dissous engendre un fractionnement de l'ordre de −1,2‰ à −2,86‰ exprimé en $\delta^{56}Fe$ (Beard *et al.*, 1999b; Icopini et al., 2004; Crosby *et al.*, 2007). Parmi les processus microbiens qui fractionnent le Fe, on retrouve la dissolution du Fe(III), son transport dans la cellule, le type de liaison du Fe(III) à un site de réduction, sa réduction en Fe(II) et sa libération hors de la cellule (Beard *et al.*, 2003a). Le Fe(II) aqueux ainsi produit a une composition isotopique

fortement enrichie en Fe léger (^{54}Fe), dont le $\delta^{56}Fe$ varie de −1‰ à -3‰ (e.g. Bergquist *et al.*, 2006; Severmann et al., 2006; Crosby *et al.*, 2007; Homoky *et al.*, 2009; Homoky *et al.*, 2013). La réaction de ré-oxydation du Fe(II) en Fe(III) dans la zone aérobie des sédiments crée quant à elle un fractionnement en sens opposé de l'ordre de +1,5‰ (Croal *et al.*, 2004). Le Fe(III) solide produit à la suite de cette réaction a par conséquent une composition isotopique appauvrie en ^{54}Fe comparativement au Fe(II) dissous dans l'eau porale, duquel il précipite, mais qui demeure enrichie en ^{54}Fe par rapport Fe_{Total}. Ainsi, puisque le fractionnement vers des valeurs de $\delta^{56}Fe$ négatives dû à la réduction de Fe(III) en Fe (II) est supérieur au fractionnement vers des valeurs de $\delta^{56}Fe$ positives dû à la ré-oxydation du Fe(II) en Fe(III) (Dauphas *et al.*, 2006), plus les cycles d'oxydoréduction du Fe dans les sédiments sont nombreux, plus le Fe_{HCl} est enrichi en ^{54}Fe par rapport au Fe_{Total} (Severmann *et al.*, 2006; Staubwasser et al., 2006). Il est à noter qu'un atome de Fe peut être réduit et oxydé plusieurs centaines de fois avant d'être enfoui sur le long terme dans les sédiments (Canfield *et al.*, 1993).

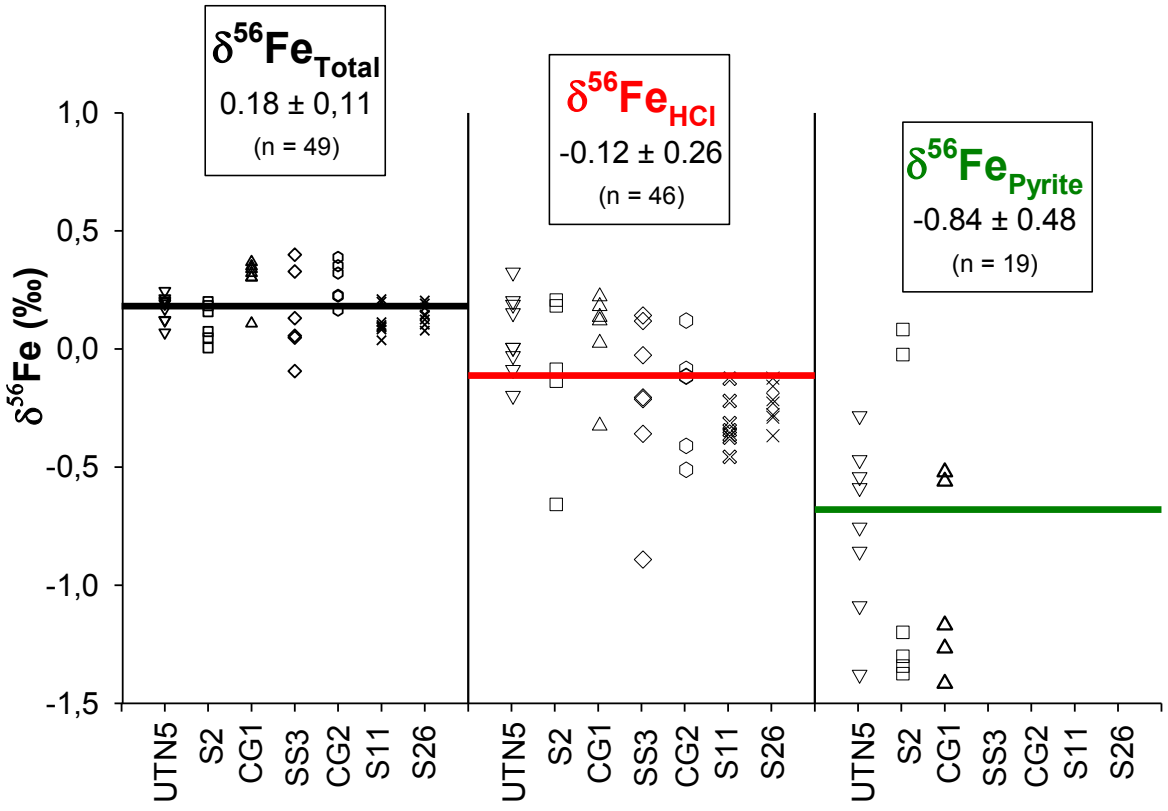


Figure 4.3 **Valeurs moyennes de toutes les mesures de $\delta^{56}Fe_{Total}$ (n = 46), $\delta^{56}Fe_{HCl}$ (n = 46) et $\delta^{56}Fe_{Pyrite}$ (n = 19) effectuées dans la présente étude.**

Toutefois, le Fe(II) aqueux réagit avec le S réduit lorsque celui-ci est présent dans les sédiments, ce qui a pour effet d'extraire le Fe du cycle qui le fait se réduire et se réoxyder en boucle dans les sédiments (Staubwasser *et al.*, 2006). Selon Butler *et al.* (2005), le FeS qui se forme est enrichi en ^{54}Fe par rapport au Fe(II) aqueux, ce qui lui confère des valeurs de $\delta^{56}Fe$ inférieures à celles du Fe des eaux porales. Lors de la transformation de FeS en pyrite, cette dernière incorpore cependant préférentiellement le ^{54}Fe, laissant le FeS non transformé en pyrite appauvri en ^{54}Fe par rapport à ce qu'il serait sans pyritisation (Fehr *et al.*, 2010). La signature isotopique du Fe_{HCl} varie donc en fonction de sa composition en oxyhydroxydes de Fe et en monosulfure de Fe et en fonction du degré de pyritisation. Selon Severmann *et al.* (2006), lorsque le Fe_{HCl} contient une proportion élevée de FeS, sa composition isotopique est moins enrichie en ^{54}Fe ($\delta^{56}Fe_{HCl}$ = −0.2‰ à +0.6‰), que lorsque qu'il est majoritairement constitué d'oxyhydroxydes de Fe(III) ($\delta^{56}Fe_{HCl}$ = −1.5‰ à −0.5‰). Dans certains sédiments, les valeurs de $\delta^{56}Fe$ du Fe_{HCl} sont même plus élevées que celles du Fe_{Total} (Tableau 1). C'est le cas notamment des sédiments de la baie Santa-Barbara ($\delta^{56}Fe_{HCl}$ = 0,16 ± 0,27‰ vs $\delta^{56}Fe_{Total}$ = 0,09 ± 0,05‰; Severmann *et al.*, 2006) et de ceux de la mer Baltique ($\delta^{56}Fe_{HCl}$ =−0,02 ± 0,24 ‰ vs $\delta^{56}Fe_{Total}$ =−0,28 ± 0,20‰; Fehr *et al.*, 2010) (Tableau 4.1). Dans ces sédiments, la fraction sédimentaire extractible avec une solution d'HCl faiblement concentrée contiendraient, contrairement à ceux du Canyon Monterey, une plus grande proportion de Fe sous forme de monosulfure que sous forme d'oxyhydroxydes.

La signature isotopique moyenne du Fe_{Pyrite} dans les carottes UTN5, S2 et CG1 ($\delta^{56}Fe_{Pyrite}$ = −0,84 ± 0,48‰, n=19) est quant à elle significativement ($p<0,001$) plus négative que celle du Fe_{HCl} (Figure 4.3). Cette signature est comparable à celle du Fe_{Pyrite} mesurée dans d'autres sédiments marins (Tableau 4.1), en l'occurrence ceux du Canyon Monterey et de la baie Santa Barbara (−0,69 ± 0,15‰; Severmann *et al.*, 2006), de la mer Noire (−0,77 ± 0,23‰; Severmann *et al.*, 2008), de la mer Baltique (−1,22 ± 0,22‰ d'après Fehr *et al.*, 2008, 2010) et de la marge continentale péruvienne (−0,18 ± 0,34‰; Scholz *et al.*, 2014). La pyrite qui se forme pendant la diagenèse précoce à partir d'une réaction entre FeS et H_2S, ou entre FeS et un polysulfure de type S_n^{2-} dans lequel n prend une valeur entre 2 et 5 (Berner, 1970; Burdige, 2006), engendre un fractionnement isotopique faisant de la pyrite diagénétique un minéral enrichi en ^{54}Fe par rapport à son précurseur FeS (Fehr *et al.*, 2010). Selon Staubwasser *et al.* (2006), le fractionnement isotopique entre le substrat de Fe(II) et la pyrite est de l'ordre de −0.3‰ à −0.85 ‰.

Tableau 4.1 Comparaison des valeurs de $\delta^{56}Fe_{Total}$, δ^{56} Fe_{HCl} et $\delta^{56}Fe_{Pyrite}$ de la présente étude à des valeurs de la littérature. Les valeurs moyennes ont été calculées à partir des données brutes trouvées dans les publications et sont présentées par rapport au matériau de référence IRMM-014. Les astérisques indiquent des mesures effectuées sur du Fe_{HCl} extrait avec du HCl 0,5 N, alors que les autres le sont avec HCl 1 N.

Site étudié	$\delta^{56}Fe_{Total}$	$\delta^{56}Fe_{HCl}$ (‰)	$\delta^{56}Fe_{Pyrite}$	Source
Océan Arctique (toutes les carottes)	0,18 ± 0,11 (n=49)	−0,12 ± 0,26 (n=46)		1
• Carottes de plateau	0,20 ± 0,10 (n=22)	0,03 ± 0,23 (n=20)	−0,84 ± 0,48 (n=19)	1
• Carottes de pente	0,21 ± 0,16 (n=12)	−0,18 ± 0,31 (n=12)		1
• Carottes de bassin (S11 et S26)	0,13 ± 0,05 (n=15)	−0,27 ± 0,10 (n=14)		1
Océan Arctique	0,06 ± 0,10 (n=26)			2
Roches ignées terrestres	0,09 ± 0,05 (n=46)			3
Sédiments marins modernes	0,13 ± 0,07 (n=14)			4
Canyon Monterey	0,09 ± 0,05 (n=12)	−0,35 ± 0,17 (n=12)*	−0,63 ± 0,12 (n=12)	5
Baie Santa-Barbara	0,09 ± 0,05 (n=9)	0,16 ± 0,27 (n=9)*	−0,78 ± 0,14 (n=9)	5
Mer Noire (Plateau oxique)	0,16 ± 0,04 (n=19)		−0,86 ± 0,26 (n=15)	6
Mer Noire (Bassin euxinique)	−0,13 ± 0,09 (n=15)		−0,64 ± 0,06 (n=10)	6
Mer Baltique (Bassin euxinique)	−0,14 ± 0,10 (n=6)	−0,20 ± 0,16 (n=6)*	−1,07 ± 0,08 (n=6)	7
Mer Baltique (Bassin euxinique)	−0,28 ± 0,20 (n=8)	−0,02 ± 0,24 (n=7)*	−1,38 ± 0,18 (n=7)	8
Afrique du Sud (marge)	0,08 ± 0,07 (n=17)			9
Pérou (marge)	0,26 ± 0,11 (n=24)	0,23 ± 0,06 (n=20)	−0,18 ± 0,34 (n=14)	10

1.Cette étude, 2017; 2. Meinhardt *et al.*, 2016; 3. Beard *et al.*, 2003a 4. Beard *et al.*, 2003b; 5. Severmann *et al.*, 2006; 6. Severmann *et al.*, 2008; 7. Fehr *et al.*, 2008; 8. Fehr *et al.*, 2010; 9. Homoky *et al.*, 2013; 10. Scholz *et al.*, 2014b

Les données isotopiques de cette étude montrent donc que, partout dans l'océan Arctique, les sédiments contiennent une phase de Fe extractible avec une solution de HCl diluée dont la composition isotopique est enrichie en Fe léger par rapport au Fe_{Total}, ce qui est conforme avec la littérature. De même, la signature isotopique du Fe de la pyrite, lorsque celle-ci est présente dans les sédiments, est enrichie en ^{54}Fe par rapport au Fe_{HCl} et, de surcroît, au Fe_{Total}. Cette tendance est également parfaitement compatible avec d'autres observations rapportées dans la littérature.

4.5 Comparaison intersites de la composition isotopique du Fe

Les valeurs de $\delta^{56}Fe$ du Fe_{HCl}, du Fe_{HR} et du Fe_{Total} dans les sédiments de l'océan Arctique montrent des différences marquées selon la profondeur d'eau à laquelle les carottes furent prélevées (Figure 4.4). Ainsi, le Fe_{HCl} dans les carottes de bassin ($\delta^{56}Fe_{HCl}$ = −0,27 ± 0,10‰, n = 14) et de pente ($\delta^{56}Fe_{HCl}$ = −0,18 ± 0,31‰, n = 12) contient davantage de ^{54}Fe que celui des carottes de plateau ($\delta^{56}Fe_{HCl}$ = 0,03 ± 0,23‰, n = 20). Les différences des signatures moyennes sont significatives entre les sédiments de bassin et ceux de plateau ($p<0,001$), de même qu'entre les sédiments de pente et ceux de plateau ($p<0,025$). Dans ces derniers, la signature isotopique du Fe_{HCl} porte certes l'empreinte du Fe sous la forme de monosulfure. Cependant, les données rapportées par Kuzyk *et al*. (2017) montrent que les teneurs du Fe sous cette forme dans les sédiments des carottes UTN5 et CG1 sont d'au plus 0,81 mg g^{-1}, soit moins de 8,8 % du Fe_{HCl} total extrait. L'empreinte du Fe sous la forme de monosulfure sur la signature isotopique du Fe_{HCl} n'est donc probablement pas très prononcée. La signature isotopique du Fe_{HCl} dans les carottes du plateau ($\delta^{56}Fe$ = 0,03 ± 0,23‰) reflète vraisemblablement aussi celle d'un peu de Fe sous la forme d'oxyhydroxydes dans les sédiments de surface, comme le suggèrent les profils du Fe_{Total} (Figure 3.1), du Fe_{HCl} (Figure 3.2) et du $Fe_{Authigène}$ (Figure 4.1b) dans les carottes UTN5, S2 et CG1, mais aussi de Fe labile associé aux sédiments par adsorption ou sous la forme de complexes, notamment avec la matière organique. Il est à noter que les travaux récents d'Escoube *et al.* (2015) montrent que le Fe dans les eaux de petites rivières arctiques riches en matière organique, entre autres la rivière Copper qui se jette dans le golfe d'Alaska, est enrichi en isotope léger ($\delta^{56}Fe$ = −0,17 ± 0,54‰). De même, les signatures isotopiques du Fe_{HCl} dans les carottes de pente et de bassin ne sont pas marquées par la présence de monosulfure de Fe. En effet, même si tout le S_{Total} mesuré dans la présente étude dans la partie profonde des carottes SS3, CG2, S11 et S26 (soit ~1,5 mg g^{-1} ou ~45 µmol g^{-1}; Figure 3.1) se trouvait sous la forme de FeS, ce qui est évidemment invraisemblable puisque le S est aussi associé à la matière organique, cela n'accaparerait qu'environ 15% du Fe_{HCl} total extrait (soit ~15 mg g^{-1} ou ~270 µmol g^{-1}).

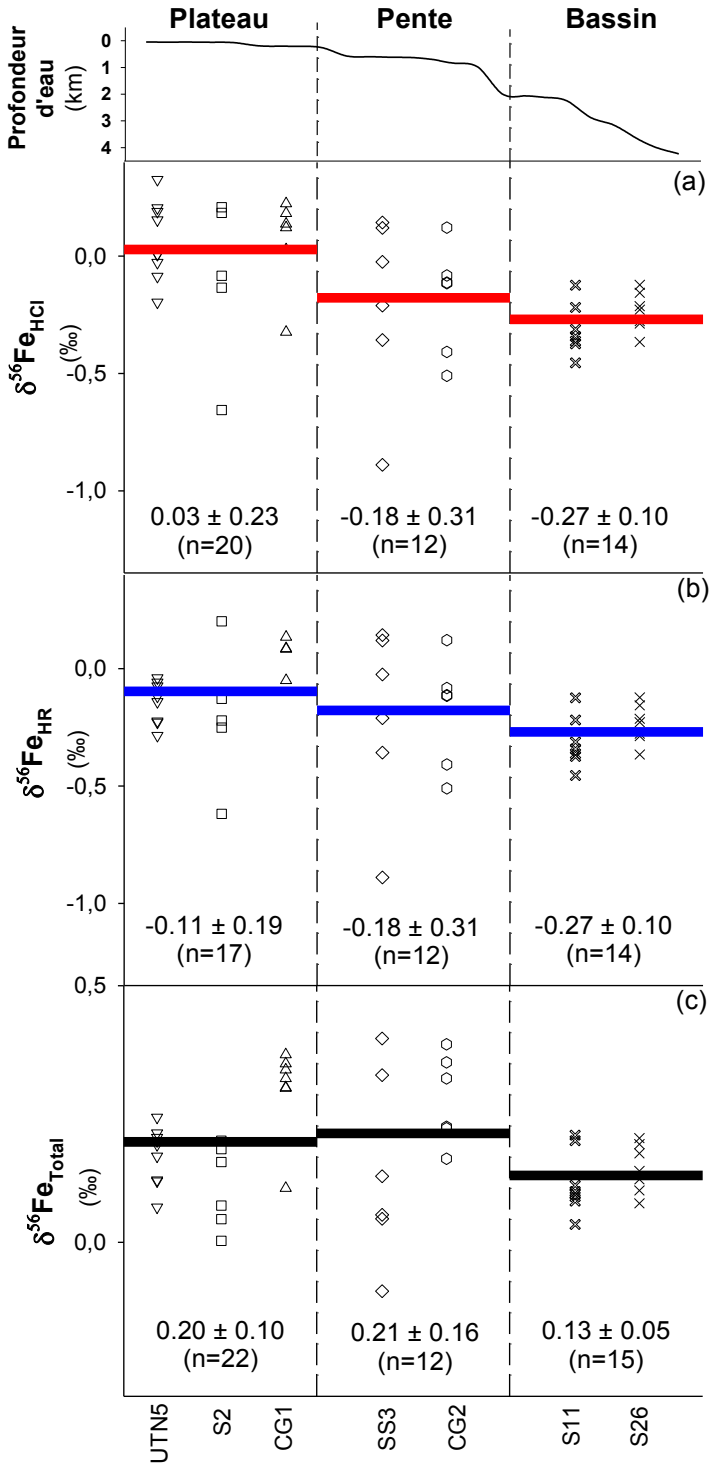


Figure 4.4 **Comparaison intersites des signatures isotopiques ($\delta^{56}Fe$) du Fe_{HCl} (a), Fe_{HR} (b) et Fe_{Total} (c) dans les sédiments. Les valeurs moyennes exhibées sont celles de toutes les mesures effectuées dans les carottes regroupées en trois catégories : celles prélevées sur le plateau continental à des profondeurs d'eau entre environ 50 m et 200 m, celles prélevées sur la pente continentale à plus de 200 m, mais à moins de 650 m, et celles prélevées en bassin profond à plus de 2200 m.**

Les différences des signatures isotopiques du Fe_{HCl} entre les carottes du plateau continental arctique et celles des autres carottes (Figure 4.4a) ne peuvent pas non plus simplement s'expliquer par la pyritisation préférentielle du ^{54}Fe se trouvant sous la forme de monosulfure dans les carottes du plateau. En effet, lorsqu'on estime la signature isotopique du Fe_{HR} ($Fe_{HCl} + Fe_{Pyrite}$) avec la formule ci-dessous (Scholz *et al.*, 2014a),

$$\delta^{56}Fe_{HR} = [(\delta^{56}Fe_{HCl} \times Fe_{HCl}) + (\delta^{56}Fe_{Pyrite} \times Fe_{Pyrite})] / (Fe_{HCl} + Fe_{Pyrite}) \quad (11)$$

on constate que le $\delta^{56}Fe_{HR}$ des sédiments du plateau ($\delta^{56}Fe_{HR}$ = −0,11 ± 0,19‰, n = 17) est lui aussi significativement ($p<0,01$) différent de celui des sédiments de bassin ($\delta^{56}Fe_{HR}$ = −0,27 ± 0,10‰, n = 14). Enfin, les résultats de la présente étude montrent en outre que même le Fe_{Total} des sédiments de bassin, dont le $\delta^{56}Fe_{Total}$ = 0,13 ± 0,05‰ (n = 15), est significativement ($p < 0,05$) enrichi en ^{54}Fe par rapport au Fe_{Total} des sédiments de plateau ($\delta^{56}Fe_{Total}$ = 0,20 ± 0,10‰, n = 22; Figure 4.4d). Cette dernière observation suggère singulièrement qu'une simple redistribution des isotopes de Fe parmi différentes phases solides (pyrite, monosulfure, oxyhydroxydes) pendant la diagenèse précoce n'explique pas à elle seule l'enrichissement en Fe léger des sédiments de bassin.

Plusieurs facteurs, dont l'hydrothermalisme, peuvent être évoqués pour expliquer l'enrichissement en Fe léger des sédiments des carottes de bassin S11 et S26 par rapport aux sédiments de la zone littorale peu profonde. En effet, on ne peut exclure que les sédiments prélevés en zone abyssale soient enrichis en ^{54}Fe à la suite de la précipitation de Fe dissous provenant de sources hydrothermales. Des valeurs de $\delta^{56}Fe$ aussi négatives que −1,35‰ ont notamment été rapportées dans les eaux profondes de l'Atlantique Nord près d'une source hydrothermale (Conway *et al.*, 2014). Dans l'océan Arctique, Edmonds *et al.* (2003) ont identifié la présence de cheminées hydrothermales actives au niveau de la dorsale de Gakkel située dans le bassin Eurasien, lesquelles seraient responsables de teneurs élevées en Fe dissous dans la colonne d'eau à des stations localisées près de cette dorsale (Klunder *et al.*, 2012b). Selon Meinhardt *et al.* (2016), le Fe de sources hydrothermales dans l'océan Arctique pourrait avoir une influence sur la signature isotopique du Fe des sédiments se trouvant à proximité de la dorsale de Gakkel, ce qui n'a toutefois pas été démontré. D'après Klunder *et al.* (2012b), l'impact de l'hydrothermalisme sur la distribution du Fe dissous dans la colonne d'eau ne s'étend cependant pas jusque dans le bassin Canada où furent prélevées nos carottes S11 et S26. En appui à cette observation, Klar *et al*. (2017) montraient récemment que la majorité du Fe provenant de sources hydrothermales dans l'océan Austral tend à précipiter à proximité du point d'émission. Par conséquent, il est peu probable que les signatures isotopiques plus

négatives du Fe_{HCl}, du Fe_{HR} et du Fe_{Total} mesurées dans ces carottes comparativement aux carottes de plateau soient dues aux apports de Fe léger en provenance des sources hydrothermales identifiées à ce jour dans l'océan Arctique.

Parmi les facteurs susceptibles d'expliquer les valeurs plus négatives de $\delta^{56}Fe$ dans les sédiments de bassin par rapport à ceux de plateau, on doit aussi considérer la possibilité que du Fe, remobilisé par réduction dissimilatoire du Fe(III) en Fe(II) dissous dans les sédiments se trouvant sous la couche de surface échantillonnée (0-40 cm), diffuse vers l'interface eau-sédiment et se ré-oxyde en Fe(III) enrichi en Fe léger dans cette couche. Selon Meinhardt *et al.* (2016), ce mécanisme est cependant peu probable. D'une part, la déposition du C_{org} dans les sédiments de l'océan Arctique central est extrêmement faible, ce qui ne favoriserait pas la réduction du Fe(III) pour l'oxydation du C_{org} dans les sédiments se trouvant en deçà de 40 cm sous l'interface eau-sédiment. Les mêmes auteurs soumettent même que l'O_2 pourrait pénétrer jusqu'à 4 m sous l'interface eau-sédiment dans l'océan Arctique intérieur. D'autre part, les mesures qu'ils ont effectuées dans les eaux porales des sédiments prélevés dans le bassin Eurasien révélaient des concentrations en Fe dissous près ou sous la limite de quantification et des gradients de concentration trop faibles pour soutenir un flux diffusif de Fe dissous vers l'interface eau-sédiment. Bien que le Fe n'a pas été mesuré dans les eaux porales des sédiments du bassin Canada, on peut présumer qu'il est aussi peu probable que les valeurs plus négatives de $\delta^{56}Fe$ dans les carottes S11 et S26 par rapport aux carottes UTN5, S2 et CG1 soient dues à l'oxydation de Fe(II) remobilisé dans les sédiments profonds qui aurait migré et précipité dans la couche de sédiment de surface échantillonnée dans la présente étude.

Par contre, l'enrichissement en ^{54}Fe des sédiments de bassin par rapport à ceux du plateau continental pourrait plus probablement résulter de la déposition à l'interface eau-sédiment de Fe remobilisé dans les sédiments littoraux et subséquemment exporté vers l'océan Arctique intérieur. Lyons *et al*. (2006) et Severmann *et al.* (2008) ont proposé que ce processus, qualifié de navette redox, régule notamment la distribution du Fe dans les sédiments du bassin euxinique de la mer Noire. Dans la partie peu profonde oxygénée de ce bassin, le Fe(II) dissous dans l'eau porale des sédiments diffuse vers l'interface eau-sédiment où il sera éventuellement réoxydé en Fe(III) par l'O_2 (Figure 4.5). Une partie du Fe(III) est susceptible de demeurer à la surface du sédiment, mais une autre portion peut être transportée dans la couche d'eau oxygénée sous la forme de nanoparticules ou de colloïdes (Raiswell et Canfield, 2012), ou même en étant stabilisée par des ligands organiques, comme diverses recherches tendent à le démontrer (Rue et Bruland, 1995; van den Berg, 1995; Gledhill *et al*., 2012). Selon Raiswell et

Canfield (2012), il n'est pas exclu que du Fe(II) se propage aussi dans une couche intermédiaire anoxique de la colonne d'eau dans la mesure ou celle-ci ne contient pas de S réduit. Le Fe remobilisé dans les sédiments de la zone non euxique et qui est éventuellement exporté vers la zone euxinique du bassin, où se trouve du S réduit dans les eaux profondes, tend alors à se déposer et à s'accumuler sous forme de sulfure dans les sédiments (Figure 4.5). Ainsi, les sédiments de la portion profonde de la mer Noire sont significativement enrichis en Fe_{Total}, et particulièrement en ^{54}Fe (rapport $Fe_{Total}/Al \approx 0,6 – 0,7$; $\delta^{56}Fe_{Total} = -0,13 \pm 0,09‰$), par rapport aux sédiments littoraux ($Fe_{Total}/Al = 0,4 – 0,5$; $\delta^{56}Fe_{Total} = 0,16 \pm 0,04‰$) (Lyons *et al.*, 2006, Severmann *et al.*, 2008).

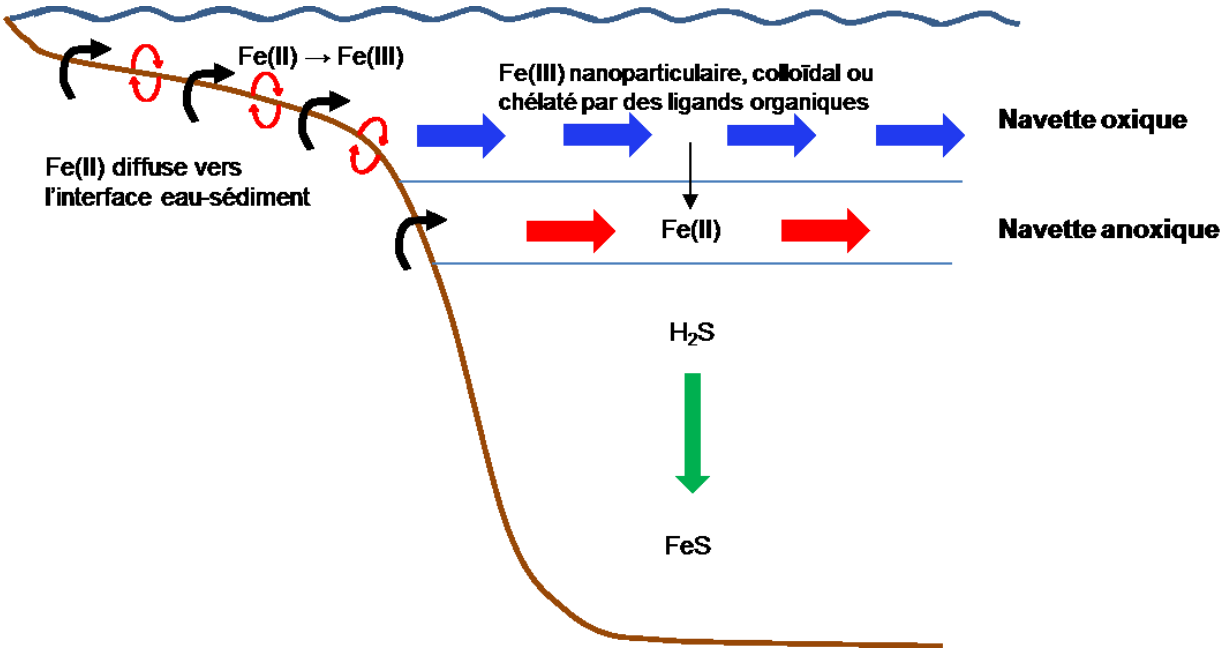


Figure 4.5 **Schéma du transport du Fe dans un bassin euxinique tel que proposé initialement par Lyons *et al.* (2006). Figure reproduite à partir de celle publiée par Raiswell et Canfield (2012).**

D'autres travaux montrent que le transport vers le large du Fe remobilisé dans les sédiments du plateau continental puisse aussi se produire dans des zones d'O_2 minimum. Elrod *et al.* (2004) ont par exemple estimé le flux diffusif du Fe à travers l'interface eau-sédiment dans la marge continentale californienne, où les concentrations en O_2 dans les eaux profondes sont faibles, voire moins de 0,5 mL L^{-1} à plusieurs endroits, et que cette source de Fe extrapolée à l'océan mondial est importante relativement à d'autres sources. Severmann *et al.* (2010) ont

ultérieurement mesuré *in situ* à l'aide de chambres benthiques des flux de Fe provenant des sédiments de la marge continentale le long de la côte de l'Orégon et de la Californie. Ces auteurs ont montré qu'un flux de Fe hors du sédiment est toujours détectable dans ce milieu, qu'il diminue lorsque la concentration en O_2 dans les eaux profondes augmente, mais qu'il constitue néanmoins une source de Fe significative à l'océan ouvert. Ce constat est en outre appuyé par des résultats d'incubation *ex-situ* de sédiments du littoral de la Californie et de l'Orégon (Homoky *et al.*, 2012).

Le cycle biogéochimique du Fe a en outre été étudié dans deux autres régions côtières où se trouve également une zone d'O_2 minimum. Homoky *et al.* (2013) ont mesuré dans la marge continentale sud-africaine de l'Atlantique des flux benthiques de Fe moindres que ceux rapportés pour la côte ouest des États-Unis, peut-être en raison du faible inventaire en Fe_{HR} disponible dans la marge continentale sud-africaine. Plus récemment, Scholz *et al.*, (2014a.b) et Chever *et al.,* (2015) ont mesuré le flux de Fe benthique dans la zone d'O_2 minimum de la marge continentale péruvienne. Dans cette zone, le Fe(II) aqueux produit par la diagenèse est vraisemblablement transporté, principalement sous la forme de Fe(III) à l'état colloïdal, nanoparticulaire ou complexé avec des ligands organiques, et se dépose dans les sédiments se trouvant en deçà de la zone d'O_2 minimum (Chever *et al.*, 2015). Scholz *et al.* (2014a) ont entre autres montré que les sédiments dans la zone d'O_2 minimum sont appauvris en ^{54}Fe, ce dernier ayant été exporté au large.

L'océan Arctique est d'une manière générale bien oxygéné et la marge continentale ne comporte pas de zone hypoxique ou anoxique (Carmack *et al.*, 2010). Néanmoins, en s'appuyant sur leurs données isotopiques, Meinhardt *et al.* (2016) ont suggéré que la réduction du Fe dans les sédiments des marges continentales arctiques est susceptible d'alimenter en Fe l'océan polaire intérieur, ce que mettent également en évidence les résultats de la présente étude. Ces derniers incluent non seulement la présence de concentrations en Fe_{HR} significativement plus élevées dans les sédiments de bassin que dans ceux du plateau, mais également la présence de signatures isotopiques moyennes du Fe_{HR} et du Fe_{Total} significativement différentes entre les deux types de sédiments, et qui témoignent d'un enrichissement en ^{54}Fe dans les sédiments de bassins par rapport à ceux du plateau. Ces observations suggèrent donc que, comme pour le Mn (Macdonald et Gobeil, 2012), le Fe est recyclé dans les sédiments du plateau continental arctique et s'en échappe par divers mécanismes pour s'accumuler ultimement sur la pente continentale et dans les bassins abyssaux. On peut ici arguer que l'advection vers la pente du Fe remobilisé dans les sédiments

du plateau est favorisée par la formation sous la glace de masses d'eau froide, chargée en sels qui s'écoulent en profondeur vers la pente continentale et les bassins (Melling *et al.*, 1982; Nakayama *et al.*, 2011). On peut aussi évoquer que le transport latéral du Fe du plateau continental vers l'océan Arctique intérieur est facilité par la formation de complexes de Fe avec des ligands organiques comme des travaux l'ont démontré dans la mer des Tchouktches et le bassin Canada (Nakayama *et al.,* 2011) et dans la mer de Barents et le bassin Makarov (Thuróczy *et al.,* 2011).

4.6 Influence du climat sur le cycle biogéochimique du Fe

Dans un travail antérieur, Macdonald et Gobeil (2012) ont suggéré que les variations du climat, autant au cours d'un cycle annuel qu'à l'échelle des périodes glaciaires-interglaciaires, ont une incidence sur le cycle biogéochimique du Mn dans l'océan Arctique. Or, il est probable que l'influence de ces variations sur le cycle du Fe, dont le comportement s'apparente à maints égards à celui du Mn, soit similaire à celle qu'elle exerce sur le cycle du Mn. Ainsi, il est raisonnable de penser que, comme pour le Mn (Macdonald et Gobeil, 2012), l'érosion côtière et le débit des rivières plus importants en été qu'en hiver apportent davantage de Fe à la marge continentale arctique en saison estivale. De même, en raison de la beaucoup plus forte production primaire dans la marge continentale en été, la déposition du C_{org} à l'interface eau-sédiment y sera plus importante pendant cette saison, ce qui qui stimulera l'activité microbienne et, par conséquent, le recyclage redox du Fe dans les sédiments et son exportation éventuelle vers l'océan Arctique intérieur. On peut en outre présumer que la formation de la pyrite dans les sédiments du plateau continental arctique, laquelle est mise en évidence dans le présent travail, constitue aussi un processus dont l'intensité sera sensiblement accru pendant la saison de plus forte production primaire estivale que durant la saison de la longue nuit polaire arctique.

Les fluctuations du niveau de la mer qui se produisent entre les périodes de glaciation et de déglaciation sont aussi susceptibles d'altérer les cycles biogéochimiques des éléments dans l'océan Arctique (Macdonald et Gobeil, 2012). Le schéma présenté à la figure 4.7 compare des aspects du cycle du Fe dans l'océan Arctique actuel par rapport à ce qu'on peut présumer qu'ils étaient lors du dernier maximum glaciaire. On doit ici considérer que lors du dernier maximum glaciaire, le niveau de la mer était 120 m plus bas, la superficie de l'océan Arctique était deux fois moindre que ce qu'elle est présentement (Jakobsson *et al.*, 2008), et l'océan Arctique n'était pas relié au Pacifique par le Détroit de Béring. À cette époque, l'érosion côtière et les

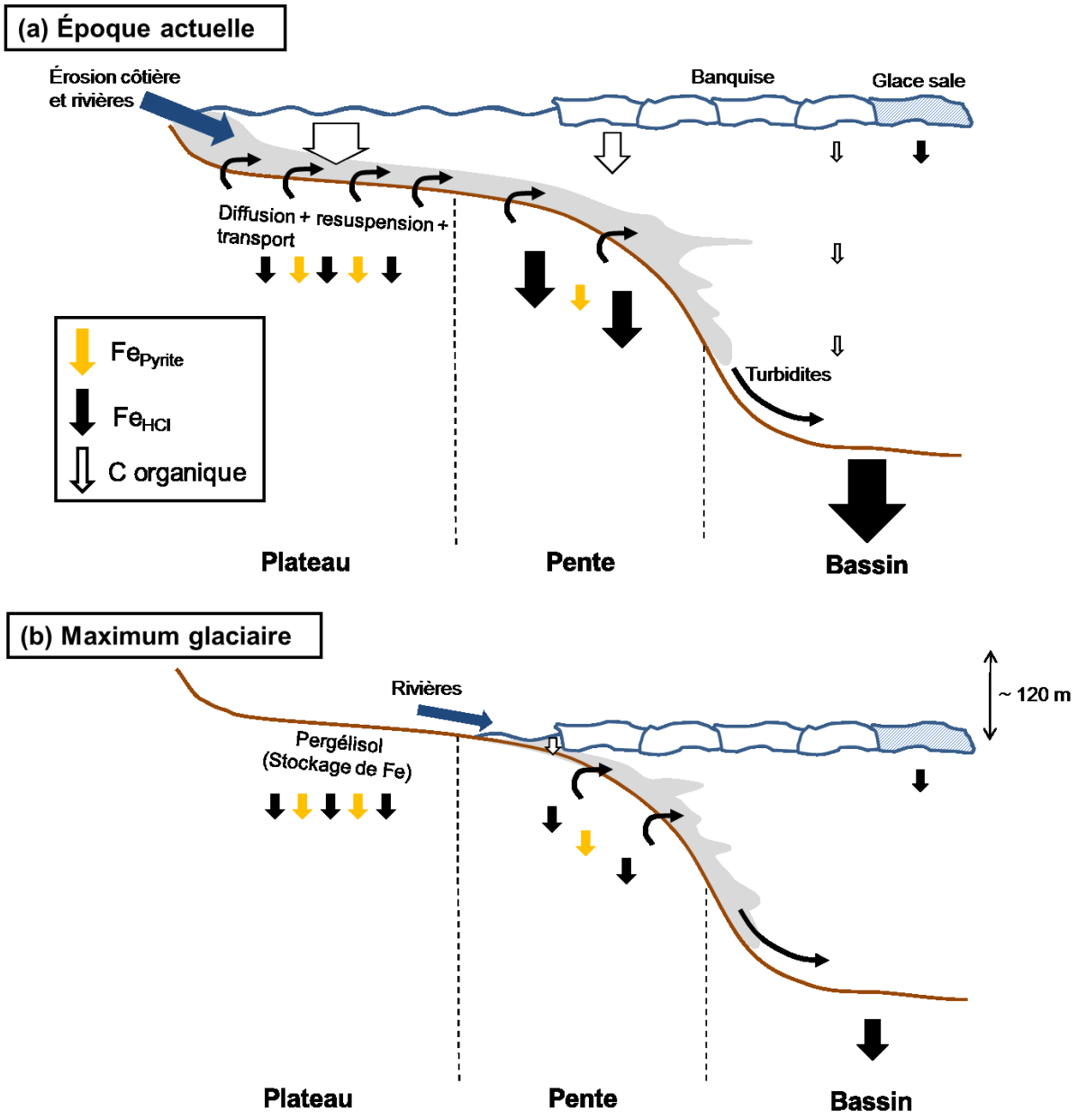


Figure 4.6 **Effets présumés sur le cycle du Fe dans l'océan Arctique d'une variation du niveau de la mer de l'ampleur de celle survenue depuis le dernier maximum glaciaire, soit environ ~ 120 m. Cette figure a été conçue originalement par Macdonald et Gobeil (2012) et est adaptée au cycle du Fe.**

débits fluviaux étaient certes moindres et ils n'apportaient en conséquent que peu de Fe à l'océan Arctique en comparaison de la période actuelle. On peut aussi présumer que lors du dernier maximum glaciaire, la production primaire dans l'océan Arctique était infime en raison de l'absence de lumière due à la glace et de l'absence de l'entrée par le détroit de Béring des eaux riches en nutriments du Pacifique dans l'océan Arctique. Le recyclage redox du Fe dans les sédiments de cette époque devait à l'évidence être considérablement moindre que présentement. Par contre, avec la déglaciation et le rehaussement du niveau de la mer, les apports de Fe par les fleuves et l'érosion côtière se sont accrus, tout comme la production primaire et le recyclage du Fe et la formation de pyrite dans les sédiments. L'apparition de conditions favorables à la migration du Fe hors des sédiments et à son exportation vers l'océan intérieur s'est alors progressivement établie. Macdonald et Gobeil (2012) ont argué que ce scénario est la cause principale de la présence de teneurs élevées en Mn dans les sédiments déposés au cours des différentes périodes interglaciaires observées dans des carottes longues de l'océan Arctique abyssal (Jakobsson *et al.*, 2000, Löwemark *et al.*, 2008). Il pourrait vraisemblablement expliquer aussi les teneurs élevées en Fe dans les mêmes strates de sédiments qui ont été observées par März *et al.* (2012).

5 CONCLUSION

Cette étude montre que la mesure des variations de l'abondance des isotopes stables du Fe peut être mise à profit pour avancer la compréhension du cycle biogéochimique de cet élément dans l'océan Arctique. À ma connaissance, il s'agit du premier travail dans lequel des données de la composition isotopique du Fe sont rapportées pour des fractions spécifiques des sédiments de la marge continentale et de la zone abyssale de l'océan Arctique.

Les résultats présentés dans ce mémoire révèlent entre autres que le métabolisme du C_{org} influence la composition isotopique du Fe et sa distribution dans les sédiments de l'océan Arctique. Ils montrent qu'autant les sédiments de la marge continentale que ceux du milieu abyssal contiennent une phase de Fe facilement extractible dont la composition isotopique est enrichie en ^{54}Fe par rapport au Fe total, mais que les sédiments abyssaux contiennent davantage de ce Fe léger que ceux de la marge. Les résultats exhibés dans le présent travail font de plus ressortir que la signature isotopique du Fe de la pyrite, lorsque celle-ci est présente dans les sédiments du plateau continental, est encore plus enrichie en ^{54}Fe que le Fe réactif obtenu par extraction avec une solution d'acide dilué. Enfin, l'ensemble des résultats exposés mène à la conclusion que, parmi diverses hypothèses susceptibles d'expliquer l'enrichissement en ^{54}Fe des sédiments prélevés à plus de 2000 m de profondeur d'eau, celle voulant que le Fe remobilisé dans les sédiments littoraux soit subséquemment exporté vers l'océan Arctique intérieur est la plus plausible.

L'utilisation de données sur l'abondance des isotopes du Fe dans les sédiments comme outil facilitant la compréhension du cycle biogéochimique marin de cet élément en milieu arctique n'en est toutefois qu'à ses débuts. L'obtention de résultats sur les eaux porales des sédiments aiderait à confirmer l'hypothèse avancée dans ce travail concernant l'absence significative de réduction du Fe(III) dans les 40 premiers cm des sédiments de l'océan Arctique central. L'acquisition de données additionnelles, autant pour les sédiments des mers marginales que pour ceux des bassins intérieurs, contribuerait en outre à valider l'hypothèse émise concernant la probable accumulation dans les bassins intérieurs du Fe remobilisé dans les sédiments de la marge continentale.

6 BIBLIOGRAPHIE

Aguilar-Islas AM, Rember R, Nishino S, Kikuchi T & Itoh M (2013) Partitioning and lateral transport of iron to the Canada Basin. *Polar Science* 7(2):82-99.

Aller RC (1980) Diagenetic Processes Near the Sediment-Water Interface of Long Island Sound. II. Fe and Mn. 22:351-415.

Arrigo KR, van Dijken G & Pabi S (2008) Impact of a shrinking Arctic ice cover on marine primary production. *Geophysical Research Letters* 35(19).

Arrigo KR & van Dijken GL (2015) Continued increases in Arctic Ocean primary production. *Progress in Oceanography* 136:60-70.

Beard BL & Johnson CM (1999a) High precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63(11-12):1653-1660.

Beard BL, Johnson CM, Cox L, Sun H, Nealson KH & Aguilar C (1999b) Iron isotope biosignatures. *Science* 285(5435):1889-1891.

Beard BL, Johnson CM, Skulan JL, Nealson KH, Cox L & Sun H (2003a) Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. *Chemical Geology* 195(1-4):87-117.

Beard BL, Johnson CM, Von Damm KL & Poulson RL (2003b) Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans. *Geology* 31(7):629–632.

Bergquist BA & Boyle EA (2006) Iron isotopes in the Amazon River system: Weathering and transport signatures. *Earth and Planetary Science Letters* 248(1-2):54-68.

Boyd PW, Watson AJ, Law CS, Abraham ER, Trull T, Murdoch R, Bakker DCE, Bowie AR & Buesseler KO (2000) A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization. *Nature* 407:695-702.

Butler IB, Archer C, Vance D, Oldroyd A & Rickard D (2005) Fe isotope fractionation on FeS formation in ambient aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters* 236(1-2):430-442.

Canfield DE, Kristensen E & Thamdrup B (2005) Aquatic geomicrobiology. *Advances in marine biology* 48:1-599.

Canfield DE, Thamdrup B & Hansen JW (1993) The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57(16):3867-3883.

Carmack EC, McLaughlin FA, Vagle S, Melling H & Williams WJ (2010) Structures and property distributions in the three oceans surrounding Canada in 2007: A basis for a long-term ocean climate monitoring strategy. *Atmosphere-Ocean* 48(4):211-224.

Chappaz A, Lyons TW, Gordon GW & Anbar AD (2012) Isotopic fingerprints of anthropogenic molybdenum in lake sediments. *Environmental science & technology* 46(20):10934-10940.

Chen JB, Gaillardet J & Louvat P (2008) Zinc isotopes in the Seine River waters, France: A probe of anthropogenic contamination. *Environ. Sci. Technol. 42* 42:6494−6501.

Chever F, Rouxel OJ, Croot PL, Ponzevera E, Wuttig K & Auro M (2015) Total dissolvable and dissolved iron isotopes in the water column of the Peru upwelling regime. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 162:66-82.

Conway TM & John SG (2014) Quantification of dissolved iron sources to the North Atlantic Ocean. *Nature* 511(7508):212-215.

Cooper LW, Whitledge TE, Grebmeier JM & Weingartner T (1997) The nutrient, salinity, and stable oxygen isotope composition of Bering and Chukchi Seas waters in and near the Bering Strait. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 102(C6):12563-12573.

Craddock PR & Dauphas N (2011) Iron Isotopic Compositions of Geological Reference Materials and Chondrites. *Geostandards and Geoanalytical Research* 35(1):101-123.

Craddock PR, Warren JM & Dauphas N (2013) Abyssal peridotites reveal the near-chondritic Fe isotopic composition of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters* 365:63-76.

Craig (1957) Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 12(1-2):133-149.

Croal LR, Johnson CM, Beard BL & Newman DK (2004) Iron isotope fractionation by Fe(II)-oxidizing photoautotrophic bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(6):1227-1242.

Crosby HA, Roden EE, Johnson CM & Beard BL (2007) The mechanisms of iron isotope fractionation produced during dissimilatory Fe(III) reduction by Shewanella putrefaciens and Geobacter sulfurreducens. *Geobiology* 5(2):169-189.

Dale AW, Nickelsen L, Scholz F, Hensen C, Oschlies A & Wallmann K (2015) A revised global estimate of dissolved iron fluxes from marine sediments. *Global Biogeochemical Cycles* 29(5):691-707.

Darby DA, Bischof JF & Jones GA (1997) Radiocarbon chronology of depositional regimes in the western Arctic Ocean. *Deep-Sea Research I1* 44(8):1745-1757.

Dauphas N, Pourmand A & Teng F-Z (2009) Routine isotopic analysis of iron by HR-MC-ICPMS: How precise and how accurate? *Chemical Geology* 267(3-4):175-184.

Dauphas N & Rouxel O (2006) Mass spectrometry and natural variations of iron isotopes. *Mass Spectrom Rev* 25(4):515-550.

Edmonds HN, Michael PJ, Baker ET, Connelly DP, Snowk JE, Langmuir CH, Dick HJB, Muhe R, German CR & Graham DW (2003) Discovery of abundant hydrothermal venting on the ultraslow-spreading Gakkel ridge in the Arctic Ocean. *Nature* 421(6920):252-256.

Elrod VA, Berelson WM, Coale KH & Johnson KS (2004) The flux of iron from continental shelf sediments: A missing source for global budgets. *Geophysical Research Letters* 31(12):n/a-n/a.

Fehr MA, Andersson PS, Hålenius U, Gustafsson Ö & Mörth C-M (2010) Iron enrichments and Fe isotopic compositions of surface sediments from the Gotland Deep, Baltic Sea. *Chemical Geology* 277(3-4):310-322.

Fehr MA, Andersson PS, Hålenius U & Mörth C-M (2008) Iron isotope variations in Holocene sediments of the Gotland Deep, Baltic Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72(3):807-826.

Froelich PN, Klinkhammer GP, Bender ML, Luedtke NA, Heath GR, Cullen D, Dauphin P, Hammond D, Hartman B & Maynard V (1979) Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43(7):1075-1090.

Gledhill M & Buck KN (2012) The organic complexation of iron in the marine environment: a review. *Frontiers in microbiology* 3:69.

Gobeil C, Macdonald RW & Sundby B (1997) Diagenetic separation of cadmium and manganese in suboxic continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(21):4647-4654.

Gobeil C, Sundby B, Macdonald RW & Smith JN (2001) Recent change in organic carbon flux to Arctic Ocean deep basins: Evidence from acid volatile sulfide, manganese and rhenium discord in sediments. *Geophysical Research Letters* 28(9):1743-1746.

Homoky WB, John SG, Conway TM & Mills RA (2013) Distinct iron isotopic signatures and supply from marine sediment dissolution. *Nat Commun* 4:2143.

Homoky WB, Severmann S, McManus J, Berelson WM, Riedel TE, Statham PJ & Mills RA (2012) Dissolved oxygen and suspended particles regulate the benthic flux of iron from continental margins. *Marine Chemistry* 134-135:59-70.

Homoky WB, Severmann S, Mills RA, Statham PJ & Fones GR (2009) Pore-fluid Fe isotopes reflect the extent of benthic Fe redox recycling: Evidence from continental shelf and deep-sea sediments. *Geology* 37(8):751-754.

Huh C-A, Pisias NG, Kelley JM, Maitti TC & Grantz A (1997) Natural radionuclides and plutonium in sediments from the western Arctic Ocean: sedimentation rates and pathways of radionuclides. *Deep-Sea Research II* 44(8):1725-1743.

Hyun JH, Kim SH, Mok JS, Cho H, Lee T, Vandieken V & Thamdrup B (2017) Manganese and iron reduction dominate organic carbon oxidation in surface sediments of the deep Ulleung Basin, East Sea. *Biogeosciences* 14(4):941-958.

Jakobsson M, Grantz A, Kristoffersen Y & Macnab R (2004) Bathymetry and physiography of the Arctic Ocean and its constituent seas. *The organic carbon cycle in the Arctic Ocean*, Stein R & Macdonald RW (Édit.) Springer, Germany.

Jakobsson M, Lovlie R, Al-Hanbali H, Arnold E, Backman J & Mörth M (2000) Manganese and color cycles in Arctic Ocean sediments constrain Pleistocene chronology. *Geology* 28(1):23-26.

Jakobsson M, Macnab R, Mayer L, Anderson R, Edwards M, Hatzky J, Schenke HW & Johnson P (2008) An improved bathymetric portrayal of the Arctic Ocean: Implications for ocean modeling and geological, geophysical and oceanographic analyses. *Geophysical Research Letters* 35(7).

Jochum KP, Nohl U, Herwig K, Lammel E, Stoll B & Hofmann AW (2005) GeoReM: A New Geochemical Database for Reference Materials and Isotopic Standards. *Geostandards and Research Geoanalytical* 26(3):333-338.

John SG, Mendez J, Moffett J & Adkins J (2012) The flux of iron and iron isotopes from San Pedro Basin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 93:14-29.

Johnson CM, Beard BL & Albarède F (2004) Overview and General Concepts (Geochemistry of non-traditional stable isotopes). *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 55:1-24.

Klunder MB, Bauch D, Laan P, de Baar HJW, van Heuven S & Ober S (2012a) Dissolved iron in the Arctic shelf seas and surface waters of the central Arctic Ocean: Impact of Arctic river water and ice-melt. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 117(C1):n/a-n/a.

Klunder MB, Laan P, Middag R, de Baar HJW & Bakker K (2012b) Dissolved iron in the Arctic Ocean: Important role of hydrothermal sources, shelf input and scavenging removal. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 117(C4):n/a-n/a.

Kuzyk ZZA, Gobeil C, Goñi MA & Macdonald RW (2017) Early diagenesis and trace element accumulation in North American Arctic margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 203:175-200.

Kuzyk ZZA, Gobeil C & Macdonald RW (2013) 210Pb and137Cs in margin sediments of the Arctic Ocean: Controls on boundary scavenging. *Global Biogeochemical Cycles* 27(2):422-439.

Lefèvre N & Watson AJ (1999) Modeling the geochemical cycle of iron in the oceans and its impact on atmospheric CO2concentrations. *Global Biogeochemical Cycles* 13(3):727-736.

Lord CJ (1982) A selective and precise method for pyrite determination in sedimentary materials. *Journal of Sedimentary Petrology* 52(2):644-666.

Löwemark L, Jakobsson M, Mörth M & Backman J (2008) Arctic Ocean manganese contents and sediment colour cycles. *Polar Research* 27(2):105-113.

Lyons TW & Severmann S (2006) A critical look at iron paleoredox proxies: New insights from modern euxinic marine basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(23):5698-5722.

Macdonald RW & Carmack EC (1991) Age of Canada Basin Deep Waters- A Way to Estimate Primary Production for the Arctic Ocean. *Science* 254(5036):1348-1350.

Macdonald RW, Kuzyk ZA & Johannessen SC (2015) It is not just about the ice: a geochemical perspective on the changing Arctic Ocean. *Journal of Environmental Studies and Sciences* 5(3):288-301.

Macdonald RW, Solomon SM, Cranston RE, Welch HE, Yunker MB & Gobeil C (1998) A sediment and organic carbon budget for the Canadian Beaufort Shelf. *Marine Geology* 144(4):255-273.

Martin JH (1990) Glacial-interglacial CO2 change- The Iron Hypothesis. *Paleoceanography* 5(1):1-13.

Martin JH, Coale KH, Johnson KS & Fitzwater SE (1994) Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean. *Nature* 371:123–129.

Martin JH & Fitzwater SE (1988) Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. *Nature* 331:341-343.

März C, Poulton SW, Brumsack HJ & Wagner T (2012) Climate-controlled variability of iron deposition in the Central Arctic Ocean (southern Mendeleev Ridge) over the last 130,000years. *Chemical Geology* 330-331:116-126.

McClelland JW, Déry SJ, Peterson BJ, Holmes RM & Wood EF (2006) A pan-arctic evaluation of changes in river discharge during the latter half of the 20th century. *Geophysical Research Letters* 33(6).

McLaren JW, Methven BAJ, Lam JWH & Berman SS (1995) The Use of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in the Production of Environmental Certified Reference Materials. *Mikrochim. Acta* 119:287-295.

Meinhardt AK, März C, Schuth S, Lettmann KA, Schnetger B, Wolff JO & Brumsack HJ (2016) Diagenetic regimes in Arctic Ocean sediments: Implications for sediment geochemistry and core correlation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 188:125-146.

Melling H & Lewis EL (1982) Shelf drainage flows in the Beaufort Sea and their effect on the Arctic Ocean pycnocline. *Deep-Sea Research* 29(8A):967-985.

Millet M-A, Baker JA & Payne CE (2012) Ultra-precise stable Fe isotope measurements by high resolution multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry with a 57Fe–58Fe double spike. *Chemical Geology* 304-305:18-25.

Naidu AS, Cooper LW, Grebmeier JM, Whitledge TE & Hameedi MJ (2004) The Continental Margin of the North Bering-Chukchi Sea: Concentrations, Sources, Fluxes, Accumulation and Burial

Rates of Organic Carbon. *The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean*, Ruediger S & Macdonald RW (Édit.)Germany.

Nakayama Y, Fujita S, Kuma K & Shimada K (2011) Iron and humic-type fluorescent dissolved organic matter in the Chukchi Sea and Canada Basin of the western Arctic Ocean. *Journal of Geophysical Research* 116(C7).

Parekh P, Follows MJ & Boyle E (2004) Modeling the global ocean iron cycle. *Global Biogeochemical Cycles* 18(1):n/a-n/a.

Rachold V, H. E, Gordeev VV, Grigoriev MN, H.-W. H, Lisitzin AP, Shevchenko VP & Schirrmeister L (2004) Modern Terrigenous Organic Carbon Input to the Arctic Ocean. *The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean*, Stein R & Macdonald RW (Édit.) Springer, Germany. p 33-55.

Raiswell R & Canfield DE (2012) The iron biogeochemical cycle past and present. *Geochemical Perspectives* 1(1):1-232.

Raiswell R, Tranter M, Benning LG, Siegert M, De'ath R, Huybrechts P & Payne T (2006) Contributions from glacially derived sediment to the global iron (oxyhydr)oxide cycle: Implications for iron delivery to the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(11):2765-2780.

Rood SB, Kaluthota S, Philipsen LJ, Rood NJ & Zanewich KP (2016) Increasing discharge from the Mackenzie River system to the Arctic Ocean. *Hydrological Processes* 10.1002/hyp.10986.

Rouxel O & Auro M (2010) Iron Isotope Variations in Coastal Seawater Determined

by Multicollector ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 34(2).

Rue EL & Bruland KW (1995) Complexation of iron(II1) by natural organic ligands in the Central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration/adsorptive cathodic stripping voltammetric method. *Marine Chemistry* 50:117-138.

Sakshaug E (2004) Primary and secondary production in the Arctic seas. *The organic carbon cycle in the Arctic ocean*, Stein R & Macdonald RW (Édit.) Springer, Germany.

Scholz F, Severmann S, McManus J & Hensen C (2014a) Beyond the Black Sea paradigm: The sedimentary fingerprint of an open-marine iron shuttle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 127:368-380.

Scholz F, Severmann S, McManus J, Noffke A, Lomnitz U & Hensen C (2014b) On the isotope composition of reactive iron in marine sediments: Redox shuttle versus early diagenesis. *Chemical Geology* 389:48-59.

Severmann S, Johnson CM, Beard BL & McManus J (2006) The effect of early diagenesis on the Fe isotope compositions of porewaters and authigenic minerals in continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(8):2006-2022.

Severmann S, Lyons TW, Anbar A, McManus J & Gordon G (2008) Modern iron isotope perspective on the benthic iron shuttle and the redox evolution of ancient oceans. *Geology* 36(6):487.

Severmann S, McManus J, Berelson WM & Hammond DE (2010) The continental shelf benthic iron flux and its isotope composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74(14):3984-4004.

Staubwasser M, von Blanckenburg F & Schoenberg R (2006) Iron isotopes in the early marine diagenetic iron cycle. 34(8):629-632.

Stein R & Macdonald RW (2004) *The organic carbon cycle in the Arctic Ocean.* Springer, Germany

Stroeve JC, Kattsov V, Barrett A, Serreze M, Pavlova T, Holland M & Meier WN (2012) Trends in Arctic sea ice extent from CMIP5, CMIP3 and observations. *Geophysical Research Letters* 39(16):n/a-n/a.

Tagliabue A, Aumont O & Bopp L (2014) The impact of different external sources of iron on the global carbon cycle. *Geophysical Research Letters* 41(3):920-926.

Tagliabue A, Bowie AR, Boyd PW, Buck KN, Johnson KS & Saito MA (2017) The integral role of iron in ocean biogeochemistry. *Nature* 543(7643):51-59.

Thuróczy CE, Gerringa LJA, Klunder M, Laan P, Le Guitton M & de Baar HJW (2011) Distinct trends in the speciation of iron between the shallow shelf seas and the deep basins of the Arctic Ocean. *Journal of Geophysical Research* 116(C10).

van den Berg CMG (1995) Evidence for organic complexation of iron in seawater *Marine Chemistry* 50:139-157.

Vonk JE, Sanchez-Garcia L, van Dongen BE, Alling V, Kosmach D, Charkin A, Semiletov IP, Dudarev OV, Shakhova N, Roos P, Eglinton TI, Andersson A & Gustafsson O (2012) Activation of old carbon by erosion of coastal and subsea permafrost in Arctic Siberia. *Nature* 489(7414):137-140.

Wheeler PA, Gosselin M, Sherr E, Thibault D, Kirchman DL, Benner R & Whitledge TE (1996) Active cycling of organic carbon in the central Arctic Ocean. *Nature* 380(6576):697-699.

Wiederhold JG (2015) Metal stable isotope signatures as tracers in environmental geochemistry. *Environmental science & technology* 49(5):2606-2624.

7 ANNEXES

Annexe I – Porosité et teneurs en Al, Mn, S et Fe

Porosité et teneurs en Al, Mn, S et Fe dans les sédiments de la carotte UTN5

Profondeur de… cm	à… cm	Porosité[a]	Al_{Total}	Mn_{Total}	S_{Total}	Fe_{Total}	Fe_{HCl}	$Fe_{Résiduel}$	Fe_{Pyrite}	S_{Pyrite}
							(mg/g)			
0	0,5	0.776	54.3	0.3	2.5	27.7	7.7	21.4	0.6	0.6
2	3	0.705	57.6	0.3	2.4	28.9	7.1	21.9	0.7	0.7
6	7	0.647	57.8	0.3	2.7	27.1	6.0	20.1	0.5	0.2
7	8	0.634	55.6	0.3	2.6	26.2	7.5	18.7	0.9	0.9
10	12	0.582	55.9	0.3	2.8	25.2	5.7	19.9	0.4	0.1
12	14	0.610	59.0	0.3	3.3	26.8	6.9	19.2	1.7	1.8
14	16	0.582	60.0	0.3	3.7	27.2	5.5	20.4	0.5	0.2
16	18	0.582	59.0	0.3	3.3	26.8	6.5	19.6	2.1	2.3
18	20	0.582	63.7	0.3	3.9	28.5	5.2	20.5	1.8	2.0
20	23	0.572	59.0	0.3	3.3	26.8	6.2	20.5	3.9	4.3
23	26	0.625	61.4	0.3	5.4	28.3	4.6	22.7	3.4	3.6
26	29	0.611	57.0	0.3	5.2	26.9	6.2	21.0	3.5	3.7
29	32	0.622	59.6	0.3	5.5	27.0	6.2	21.4	2.5	2.5

Porosité et teneurs en Al, Mn, S et Fe dans les sédiments de la carotte S2

Profondeur de… cm	à… cm	Porosité[a]	Al_{Total}	Mn_{Total}	S_{Total}	Fe_{Total}	Fe_{HCl}	$Fe_{Résiduel}$	Fe_{Pyrite}	S_{Pyrite}
							(mg/g)			
0	1	0.847	72.7	0.5	2.7	47.8	17.6	30.3	0.7	0.2
3	4	0.801	70.2	0.4	2.5	41.1	13.9	27.7	0.4	0.7
6	7	0.792	69.1	0.4	2.4	39.9	12.8	27.9	0.8	0.3
9	10	0.780	70.8	0.4	2.3	41.0	13.2	28.7	0.7	0.3
12	14	0.752	70.7	0.4	2.5	41.1	12.8	28.3	0.9	0.5
16	18	0.738	69.4	0.4	2.6	41.5	12.6	29.7	1.0	0.8
20	25	0.737	75.6	0.4	2.9	45.6	13.3	29.3	1.2	1.9
25	30	0.725	69.1	0.4	3.2	41.7	12.4	29.4	1.9	1.4
30	35	0.669	68.3	0.4	4.3	40.2	10.3	29.8	n.a.	n.a.
40	45	0.684	66.1	0.3	4.4	38.9	11.2	28.7	3.0	2.7

Porosité et teneurs en Al, Mn, S et Fe dans les sédiments de la carotte CG1

Profondeur de… cm	à… cm	Porosité[a]	Al_{Total}	Mn_{Total}	S_{Total}	Fe_{Total}	Fe_{HCl}	$Fe_{Résiduel}$	Fe_{Pyrite}	S_{Pyrite}
							(mg/g)			
0,5	1	0.758	60.7	0.7	1.7	35.9	12.5	23.8	<L.Q.	<L.Q.
2	3	0.706	66.0	0.7	1.6	37.7	12.9	24.7	<L.Q.	0.1
7	8	0.663	63.1	0.2	1.4	31.4	8.3	23.6	0.2	0.1
16	18	0.623	78.4	0.2	1.2	29.2	7.7	22.7	0.4	0.2
20	23	0.616	68.0	0.2	1.7	31.4	7.8	21.9	0.7	0.5
29	32	0.636	71.6	0.2	1.7	32.7	8.0	25.8	0.6	0.5
32	35	0.631	71.8	0.2	1.4	32.2	9.8	21.8	0.7	0.5
35	38	0.623	73.7	0.2	1.7	32.3	8.0	23.2	0.9	0.5
38	41	0.626	71.4	0.2	1.6	31.5	9.6	21.8	0.9	0.7
41	44	0.634	72.0	0.2	2.0	31.6	8.0	23.2	1.2	0.9

Porosité et teneurs en Al, Mn, S et Fe dans les sédiments de la carotte SS3

Profondeur de… cm	à… cm	Porosité[a]	Al_{Total}	Mn_{Total}	S_{Total}	Fe_{Total}	Fe_{HCl}	$Fe_{Résiduel}$	Fe_{Pyrite}	S_{Pyrite}
							(mg/g)			
0	0,4	0.845	99.1	2.0	1.7	52.0	20.4	n.a.	<L.Q.	<L.Q.
1,6	2	0.792	92.6	2.1	1.7	48.0	18.7	n.a.	0.4	0.1
3	4	0.778	90.7	2.6	1.6	53.4	23.5	29.9	0.4	0.1
5	7	0.751	88.8	0.3	1.7	45.6	18.9	28.4	0.5	0.2
9	11	0.750	87.1	0.4	1.6	53.5	24.3	29.9	0.3	0.1
11	13	0.730	89.5	0.3	1.6	50.1	19.8	29.8	0.4	0.1
15	18	0.690	90.6	0.2	1.4	41.6	13.7	27.6	0.4	0.1
21	24	0.697	90.1	0.2	1.6	40.2	14.0	27.2	0.7	0.2
27	30	0.715	91.0	0.3	1.4	41.3	14.3	27.0	0.6	0.3
35	40	0.713	91.9	0.3	1.5	41.7	14.5	27.9	0.4	0.1

Porosité et teneurs en Al, Mn, S et Fe dans les sédiments de la carotte CG2

Profondeur de… cm	à… cm	Porosité[a]	Al_{Total}	Mn_{Total}	S_{Total}	Fe_{Total}	Fe_{HCl}	$Fe_{Résiduel}$	Fe_{Pyrite}	S_{Pyrite}
							(mg/g)			
0	0,5	0.866	119.7	3.5	3.4	52.1	16.3	31.6	0.5	0.1
1,5	2	0.832	91.1	3.9	2.5	52.3	20.4	31.5	0.2	0.2
4	5	0.793	86.9	3.7	2.2	50.3	17.2	33.3	0.4	0.1
5	6	0.793	88.4	5.0	2.1	51.1	21.4	30.4	n.a.	n.a.
7	8	0.778	90.6	6.2	2.0	54.4	23.5	30.1	0.4	<L.Q.
10	12	0.764	93.4	1.8	2.0	74.9	37.0	29.4	<L.Q.	<L.Q.
12	14	0.738	79.6	0.5	1.3	66.1	35.2	32.5	n.a.	n.a.
14	16	0.748	91.9	0.2	1.6	42.8	9.8	32.3	0.6	0.1
20	23	0.741	93.5	0.2	1.7	39.9	9.1	30.3	0.4	0.1
26	29	0.759	93.0	0.3	1.8	44.4	11.6	31.9	0.5	0.1

Porosité et teneurs en Al, Mn, S et Fe dans les sédiments de la carotte S11

Profondeur de… cm	à… cm	Porosité[a]	Al_{Total}	Mn_{Total}	S_{Total}	Fe_{Total}	Fe_{HCl}	$Fe_{Résiduel}$	Fe_{Pyrite}	S_{Pyrite}
							(mg/g)			
0	1	0.824	86.0	8.4	2.6	46.0	14.2	35.4	<L.Q.	<L.Q.
2	3	0.764	92.4	6.9	1.8	44.0	13.4	34.1	<L.Q.	<L.Q.
5	6	0.752	100.0	3.9	3.4	40.4	12.6	30.2	<L.Q.	<L.Q.
9	10	0.634	98.2	3.4	1.0	43.2	11.3	31.7	<L.Q.	<L.Q.
14	16	0.598	95.7	3.4	1.5	44.3	11.3	30.3	<L.Q.	<L.Q.
20	25	0.698	116.2	1.1	0.8	48.1	12.8	35.9	<L.Q.	<L.Q.
30	35	0.668	101.6	1.3	1.0	58.5	13.9	42.0	<L.Q.	<L.Q.
35	40	0.680	109.6	1.4	0.9	56.5	9.0	46.1	<L.Q.	<L.Q.
45	50	0.698	93.1	0.8	0.9	57.8	9.0	47.4	<L.Q.	<L.Q.
0	1	0.824	86.0	8.4	2.6	46.0	14.2	35.4	<L.Q.	<L.Q.

Porosité et teneurs en Al, Mn, S et Fe dans les sédiments de la carotte S26

Profondeur de… cm	à… cm	Porosité[a]	Al_{Total}	Mn_{Total}	S_{Total}	Fe_{Total}	Fe_{HCl}	$Fe_{Résiduel}$	Fe_{Pyrite}	S_{Pyrite}
							(mg/g)			
0	1	0.729	89.6	9.3	3.3	47.7	13.3	30.5	<L.Q.	<L.Q.
2	3	0.714	93.0	8.4	2.8	49.7	13.4	31.5	<L.Q.	<L.Q.
5	6	0.671	97.3	4.8	2.0	49.4	11.1	36.8	<L.Q.	<L.Q.
7	8	0.715	95.3	3.9	1.6	57.0	13.5	38.8	<L.Q.	<L.Q.
12	14	0.699	83.5	3.2	1.1	45.6	11.9	36.8	<L.Q.	<L.Q.
18	20	0.756	114.3	3.3	1.3	57.5	10.8	50.5	<L.Q.	<L.Q.
20	25	0.751	99.5	3.2	1.2	60.7	15.0	47.3	<L.Q.	<L.Q.
30	35	0.703	103.0	1.9	1.0	52.4	10.1	45.4	<L.Q.	<L.Q.
35	38	0.708	86.3	6.8	1.2	49.9	15.5	33.4	<L.Q.	<L.Q.
40	45	0.675	104.2	0.8	0.9	45.4	10.4	31.5	<L.Q.	<L.Q.

a. La porosité a été calculée en considérant une densité de 2,65 g cm^{-3} pour les sédiments.
b. <L.Q. : Valeur sous la limite de quantification
c. n.a. : Échantillon non analysé

Annexe II – Données isotopiques

Données isotopiques du Fe dans la carotte UTN5 présentées par rapport à IRMM-014

Profondeur de… cm	à… cm	$\delta^{56}Fe_{Total}$	$\delta^{56}Fe_{HCl}$	$\delta^{56}Fe_{Résiduel}$	$\delta^{56}Fe_{Pyrite}$
		‰			
0	0,5	0,07 + 0,03	−0,08 ± 0,02		
7	8	0.12 ± 0,09	−0,19 ± 0,11		−0,46 ± 0,07
12	14	0,20 ± 0,04	0,16 ± 0,04		−1,37 ± 0,05
16	18	0,25 ± 0,10	0,20 ± 0,09		−1,08 ± 0,03
18	20	0,17 ± 0,03	0,21 ± 0,07		−0,85 ± 0,02
20	23	0,19 ± 0,10	0,01 ± 0,07		−0,75 ± 0,06
23	26	0,21 ± 0,04	0,33 ± 0,06		−0,54 ± 0,06
26	29	0,12 ± 0,07	−0,02 ± 0,08	0,20 ± 0,07	−0,58 ± 0,03
29	32	0,22 ± 0,09	0,01 ± 0,11		−0,28 ± 0,07

Données isotopiques du Fe dans la carotte UTN5 présentées par rapport à SRM-3126a

Profondeur de… cm	à… cm	$\delta^{56}Fe_{Total}$	$\delta^{57}Fe_{Total}$	$\delta^{56}Fe_{HCl}$	$\delta^{57}Fe_{HCl}$	$\delta^{56}Fe_{Résiduel}$	$\delta^{57}Fe_{Résiduel}$	$\delta^{56}Fe_{Pyrite}$	$\delta^{57}Fe_{Pyrite}$
		‰							
0	0,5	−0,32 ± 0,03	−0,47 ± 0,11	−0,47 ± 0,02	−0,66 ± 0,12				
7	8	−0,27 ± 0,09	−0,33 ± 0,17	−0,58 ± 0,11	−0,87 ± 0,13			−0,85 ± 0,07	−1,27 ± 0,17
12	14	−0,19 ± 0,04	−0,25 ± 0,12	−0,23 ± 0,04	−0,39 ± 0,12			−1,76 ± 0,05	−2,64 ± 0,03
16	18	−0,14 ± 0,10	−0,15 ± 0,12	−0,19 ± 0,09	−0,42 ± 0,20			−1,47 ± 0,03	−2,20 ± 0,03
18	20	−0,22 ± 0,03	−0,32 ± 0,07	−0,18 ± 0,07	−0,21 ± 0,16			−1,24 ± 0,02	−1,81 ± 0,08
20	23	−0,20 ± 0,10	−0,24 ± 0,13	−0,38 ± 0,07	−0,57 ± 0,05			−1,14 ± 0,06	−1,66 ± 0,05
23	26	−0,18 ± 0,04	−0,30 ± 0,08	−0,06 ± 0,06	−0,06 ± 0,09			−0,93 ± 0,06	−1,37 ± 0,30
26	29	−0,27 ± 0,07	−0,30 ± 0,10	−0,41 ± 0,08	−0,57 ± 0,10	−0,19 ± 0,07	−0,17 ± 0,22	−0,97 ± 0,03	−1,47 ± 0,10
29	32	−0,17 ± 0,09	−0,32 ± 0,11	−0,38 ± 0,11	−0,53 ± 0,16			−0,67 ± 0,07	−0,95 ± 0,12

Données isotopiques du Fe dans la carotte S2 présentées par rapport à IRMM-014

Profondeur de… cm	à… cm	$\delta^{56}Fe_{Total}$	$\delta^{56}Fe_{HCl}$	$\delta^{56}Fe_{Résiduel}$	$\delta^{56}Fe_{Pyrite}$
			‰		
0	1	0,01 ± 0,05	−0,65 ± 0,05	0,37 ± 0,09	0,09 ± 0,03
9	10	0,07 ± 0,02	0,21 ± 0,04		−0,02 ± 0,03
16	18	0,18 ± 0,05	−0,13 ± 0,03	0,24 ± 0,06	−1,37 ± 0,09
20	25	0,16 ± 0,05			−1,19 ± 0,04
25	30	0,05 ± 0,03	−0,08 ± 0,02	0,22 ± 0,05	−1,34 ± 0,09
40	45	0,20 ± 0,09	0,19 ± 0,02		−1,29 ± 0,06

Données isotopiques du Fe dans la carotte S2 présentées par rapport à SRM-3126a

Profondeur de… cm	à… cm	$\delta^{56}Fe_{Total}$	$\delta^{57}Fe_{Total}$	$\delta^{56}Fe_{HCl}$	$\delta^{57}Fe_{HCl}$	$\delta^{56}Fe_{Résiduel}$	$\delta^{57}Fe_{Résiduel}$	$\delta^{56}Fe_{Pyrite}$	$\delta^{57}Fe_{Pyrite}$
					‰				
0	1	−0,38 ± 0,05	−0,52 ± 0,18	−1,04 ± 0,05	−1,53 ± 0,07	−0,02 ± 0,09	−0,13 ± 0,20	−0,30 ± 0,03	−0,38 ± 0,03
9	10	−0,32 ± 0,02	−0,49 ± 0,07	−0,18 ± 0,04	−0,38 ± 0,07			−0,41 ± 0,03	−0,53 ± 0,15
16	18	−0,21 ± 0,05	−0,36 ± 0,22	−0,52 ± 0,03	−0,73 ± 0,05	−0,15 ± 0,06	−0,25 ± 0,21	−1,76 ± 0,09	−2,50 ± 0,18
20	25	−0,23 ± 0,05	−0,36 ± 0,11					−1,58 ± 0,04	−2,32 ± 0,08
25	30	−0,34 ± 0,03	−0,54 ± 0,06	−0,47 ± 0,02	−0,67 ± 0,01	−0,17 ± 0,05	−0,19 ± 0,23	−1,73 ± 0,09	−2,61 ± 0,09
40	45	−0,19 ± 0,09	−0,26 ± 0,10	−0,20 ± 0,02	−0,27 ± 0,03			−1,68 ± 0,06	−2,39 ± 0,03

Données isotopiques du Fe dans la carotte CG1 présentées par rapport à IRMM-014

Profondeur de… cm	à… cm	$\delta^{56}Fe_{Total}$	$\delta^{56}Fe_{HCl}$	$\delta^{56}Fe_{Résiduel}$	$\delta^{56}Fe_{Pyrite}$
			‰		
0,5	1	0,11 ± 0,01	−0,32 ± 0,03	0,32 ± 0,03	
7	8	0,32 ± 0,03	0,03 ± 0,06		
20	23	0,30 ± 0,04	0,14 ± 0,03	0,37 ± 0,05	−0,56 ± 0,03
31	35	0,35 ± 0,07	0,19 ± 0,04		−0,52 ± 0,11
35	38	0,34 ± 0,04	0,23 ± 0,06	0,42 ± 0,04	−1,17 ± 0,12
38	41	0,30 ± 0,07			−1,42 ± 0,03
41	44	0,37 ± 0,04	0,13 ± 0,02	0,40 ± 0,04	−1,27 ± 0,03

Données isotopiques du Fe dans la carotte CG1 présentées par rapport à SRM-3126a

Profondeur de… cm	à… cm	$\delta^{56}Fe_{Total}$	$\delta^{57}Fe_{Total}$	$\delta^{56}Fe_{HCl}$	$\delta^{57}Fe_{HCl}$	$\delta^{56}Fe_{Résiduel}$	$\delta^{57}Fe_{Résiduel}$	$\delta^{56}Fe_{Pyrite}$	$\delta^{57}Fe_{Pyrite}$
					‰				
0,5	1	−0,28 ± 0,01	−0,44 ± 0,09	−0,71 ± 0,03	−1,11 ± 0,04	−0,07 ± 0,03	−0,07 ± 0,11		
7	8	−0,07 ± 0,03	−0,11 ± 0,06	−0,36 ± 0,06	−0,51 ± 0,11				
20	23	−0,09 ± 0,04	−0,15 ± 0,01	−0,25 ± 0,03	−0,36 ± 0,12	−0,02 ± 0,05	−0,02 ± 0,07	−0,95 ± 0,03	−1,37 ± 0,03
31	35	−0,04 ± 0,07	−0,19 ± 0,22	−0,20 ± 0,04	−0,27 ± 0,08			−0,91 ± 0,11	−1,30 ± 0,16
35	38	−0,05 ± 0,04	−0,05 ± 0,02	−0,16 ± 0,06	−0,24 ± 0,08	0,03 ± 0,04	0,04 ± 0,04	−1,56 ± 0,12	−2,23 ± 0,19
38	41	−0,09 ± 0,07	0,02 ± 0,01					−1,81 ± 0,03	−2,63 ± 0,01
41	44	−0,02 ± 0,04	−0,05 ± 0,06	−0,26 ± 0,02	−0,34 ± 0,04	0,01 ± 0,04	−0,01 ± 0,17	−1,66 ± 0,03	−2,36 ± 0,07

Données isotopiques du Fe dans la carotte SS3 présentées par rapport à IRMM-014

Profondeur de… cm	à… cm	$\delta^{56}Fe_{Total}$	$\delta^{56}Fe_{HCl}$	$\delta^{56}Fe_{Résiduel}$	$\delta^{56}Fe_{Pyrite}$
			‰		
0	0,4	0,05 ± 0,07	−0,35 ± 0,05		
1,6	2				−0,07 ± 0,11
3	4	−0,09 ± 0,09	−0,88 ± 0,24		
9	11	0,06 ± 0,07	−0,21 ± 0,08	0,36 ± 0,10	
15	18	0,33 ± 0,04	0,12 ± 0,09		
27	30	0,40 ± 0,11	0,15 ± 0,07		−0,26 ± 0,10
35	40	0,13 ± 0,02	0,13 ± 0,02	0,71 ± 0,01	−0,07 ± 0,03

Données isotopiques du Fe dans la carotte SS3 présentées par rapport à SRM-3126a

Profondeur de… cm	à… cm	$\delta^{56}Fe_{Total}$	$\delta^{57}Fe_{Total}$	$\delta^{56}Fe_{HCl}$	$\delta^{57}Fe_{HCl}$	$\delta^{56}Fe_{Résiduel}$	$\delta^{57}Fe_{Résiduel}$	$\delta^{56}Fe_{Pyrite}$	$\delta^{57}Fe_{Pyrite}$
					‰				
0	0,4	−0,34 ± 0,07	−0,63 ± 0,08	−0,74 ± 0,05	−1,13 ± 0,03				
1,6	2							−0,46 ± 0,11	−0,61 ± 0,12
3	4	−0,48 ± 0,09	−0,77 ± 0,13	−1,27 ± 0,24	−1,90 ± 0,20				
9	11	−0,33 ± 0,07	−0,45 ± 0,15	−0,60 ± 0,08	−0,86 ± 0,18	−0,03 ± 0,10	0,01 ± 0,17		
15	18	−0,06 ± 0,04	−0,10 ± 0,02	−0,27 ± 0,09	−0,37 ± 0,13				
27	30	0,01 ± 0,11	−0,01 ± 0,25	−0,24 ± 0,07	−0,31 ± 0,08			−0,65 ± 0,10	−0,84 ± 0,03
35	40	−0,26 ± 0,02	−0,41 ± 0,04	−0,26 ± 0,02	−0,31 ± 0,08	0,32 ± 0,01	0,41 ± 0,09	−0,46 ± 0,03	−0,61 ± 0,10

Données isotopiques du Fe dans la carotte CG2 par rapport à IRMM-014

Profondeur de… cm	à… cm	$\delta^{56}Fe_{Total}$	$\delta^{56}Fe_{HCl}$	$\delta^{56}Fe_{Résiduel}$	$\delta^{56}Fe_{Pyrite}$
		‰			
0	0,5	0,22 ± 0,06	−0,50 ± 0,05		−0,06 ± 0,08
5	6	0,23 ± 0,05	−0,40 ± 0,02	0,48 ± 0,07	
12	14	0,16 ± 0,03	−0,11 ± 0,03	0,33 ± 0,16	
14	16				0,16 ± 0,08
20	23	0,39 ± 0,06	0,13 ± 0,01		
26	29	0,35 ± 0,09	−0,11 ± 0,01		
35	38	0,32 ± 0,01	−0,08 ± 0,09	0,33 ± 0,05	−0,46 ± 0,03

Données isotopiques du Fe dans la carotte CG2 par rapport à SRM-3126a

Profondeur de… cm	à… cm	$\delta^{56}Fe_{Total}$	$\delta^{57}Fe_{Total}$	$\delta^{56}Fe_{HCl}$	$\delta^{57}Fe_{HCl}$	$\delta^{56}Fe_{Résiduel}$	$\delta^{57}Fe_{Résiduel}$	$\delta^{56}Fe_{Pyrite}$	$\delta^{57}Fe_{Pyrite}$
		‰							
0	0,5	−0,17 ± 0,06	−0,23 ± 0,10	−0,89 ± 0,05	−1,35 ± 0,11			−0,45 ± 0,08	−0,68 ± 0,08
5	6	−0,16 ± 0,05	−0,23 ± 0,18	−0,79 ± 0,02	−0,86 ± 0,34	0,09 ± 0,07	0,04 ± 0,53		
12	14	−0,23 ± 0,03	−0,26 ± 0,05	−0,50 ± 0,03	−0,68 ± 0,08	−0,06 ± 0,16	0,02 ± 0,27		
14	16							−0,23 ± 0,08	−0,26 ± 0,09
20	23	0,00 ± 0,06	0,02 ± 0,10	−0,26 ± 0,01	−0,38 ± 0,07				
26	29	−0,04 ± 0,09	−0,06 ± 0,12	−0,50 ± 0,01	−0,73 ± 0,04				
35	38	−0,07 ± 0,01	−0,08 ± 0,05	−0,47 ± 0,09	−0,68 ± 0,11	−0,06 ± 0,05	0,10 ± 0,04	−0,82 ± 0,03	−1,11 ± 0,05

Données isotopiques du Fe dans la carotte S11 par rapport à IRMM-014

Profondeur de… cm	à… cm	$\delta^{56}Fe_{Total}$	$\delta^{56}Fe_{HCl}$	$\delta^{56}Fe_{Résiduel}$	$\delta^{56}Fe_{Pyrite}$
		‰			
0	1	0,08 ± 0,05	−0,36 ± 0,03	0,23 ± 0,03	
2	3	0,10 ± 0,02			
5	6	0,04 ± 0,09	−0,37 ± 0,08		
14	16	0,09 ± 0,08	−0,12 ± 0,04	0,32 ± 0,03	
20	25	0,21 ± 0,09	−0,21 ± 0,03		
30	35	0,20 ± 0,00	−0,31 ± 0,11		
35	40	0,11 ± 0,06	−0,34 ± 0,03		
45	50	0,10 ± 0,03	−0,45 ± 0,08		

Données isotopiques du Fe dans la carotte S11 par rapport à SRM-3126a

Profondeur de… cm	à… cm	$\delta^{56}Fe_{Total}$	$\delta^{57}Fe_{Total}$	$\delta^{56}Fe_{HCl}$	$\delta^{57}Fe_{HCl}$	$\delta^{56}Fe_{Résiduel}$	$\delta^{57}Fe_{Résiduel}$	$\delta^{56}Fe_{Pyrite}$	$\delta^{57}Fe_{Pyrite}$
		‰							
0	1	−0,31 ± 0,05	−0,46 ± 0,04	−0,75 ± 0,03	−1,10 ± 0,08	−0,11 ± 0,03	0,06 ± 0,11		
2	3	−0,29 ± 0,02	−0,43 ± 0,03						
5	6	−0,35 ± 0,09	−0,50 ± 0,17	−0,76 ± 0,08	−1,20 ± 0,21				
14	16	−0,30 ± 0,08	−0,48 ± 0,12	−0,51 ± 0,04	−0,78 ± 0,12	−0,07 ± 0,03	−0,12 ± 0,03		
20	25	−0,18 ± 0,09	−0,16 ± 0,17	−0,60 ± 0,03	−0,96 ± 0,17				
30	35	−0,19 ± 0,00	−0,29 ± 0,10	−0,70 ± 0,11	−0,95 ± 0,20				
35	40	−0,28 ± 0,06	−0,48 ± 0,04	−0,73 ± 0,03	−1,00 ± 0,05				
45	50	−0,29 ± 0,03	−0,39 ± 0,04	−0,84 ± 0,08	−1,22 ± 0,12				

Données isotopiques du Fe dans la carotte S26 par rapport à IRMM-014

Profondeur de… cm	à… cm	$\delta^{56}Fe_{Total}$ ‰	$\delta^{56}Fe_{HCl}$	$\delta^{56}Fe_{Résiduel}$	$\delta^{56}Fe_{Pyrite}$
0	1	0,08 ± 0,06	−0,36 ± 0,08		
7	8	0,19 ± 0,17	−0,12 ± 0,15	0,31 ± 0,05	
12	14	0,18 ± 0,03	−0,21 ± 0,03		
18	20	0,12 ± 0,08	−0,15 ± 0,13		
20	25	0,10 ± 0,03	−0,22 ± 0,09	0,27 ± 0,16	
30	35	0,21 ± 0,06	−0,27 ± 0,08		
35	38	0,14 ± 0,05	−0,28 ± 0,07	0,38 ± 0,09	

Données isotopiques du Fe dans la carotte S26 par rapport à SRM-3126a

Profondeur de… cm	à… cm	$\delta^{56}Fe_{Total}$	$\delta^{57}Fe_{Total}$	$\delta^{56}Fe_{HCl}$	$\delta^{57}Fe_{HCl}$	$\delta^{56}Fe_{Résiduel}$	$\delta^{57}Fe_{Résiduel}$	$\delta^{56}Fe_{Pyrite}$	$\delta^{57}Fe_{Pyrite}$
		‰							
0	1	−0,31 ± 0,06	−0,41 ± 0,05	−0,75 ± 0,08	−1,07 ± 0,12				
7	8	−0,20 ± 0,17	−0,24 ± 0,23	−0,51 ± 0,15	−0,82 ± 0,16	−0,08 ± 0,05	−0,12 ± 0,11		
12	14	−0,21 ± 0,03	−0,29 ± 0,15	−0,60 ± 0,03	−0,91 ± 0,03				
18	20	−0,27 ± 0,08	−0,35 ± 0,11	−0,54 ± 0,13	−0,52 ± 0,11				
20	25	−0,29 ± 0,03	−0,35 ± 0,06	−0,61 ± 0,09	−0,92 ± 0,16	−0,12 ± 0,16	−0,16 ± 0,04		
30	35	−0,18 ± 0,06	−0,24 ± 0,11	−0,66 ± 0,08	−0,87 ± 0,14				
35	38	−0,25 ± 0,05	−0,34 ± 0,15	−0,67 ± 0,07	−0,98 ± 0,10	−0,01 ± 0,09	0,48 ± 0,17		