Svetlana ILINA

Fractionnement des isotopes stables (Cu, Mg, Fe) et radiogéniques (Sr, Nd) dans les eaux boréales riches en matière organique (Russie Européenne)

Tours, 2014

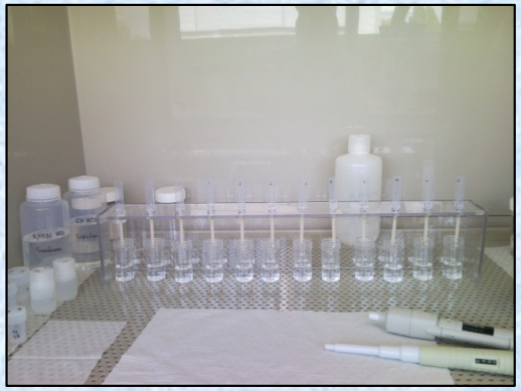
Objectif principal :

- Caractériser les variations des rapports isotopiques des éléments (comme Sr, Nd, Cu, Mg, Fe) en fonction de la taille moléculaire, de la spéciation des éléments et des conditions physico-chimiques des eaux.

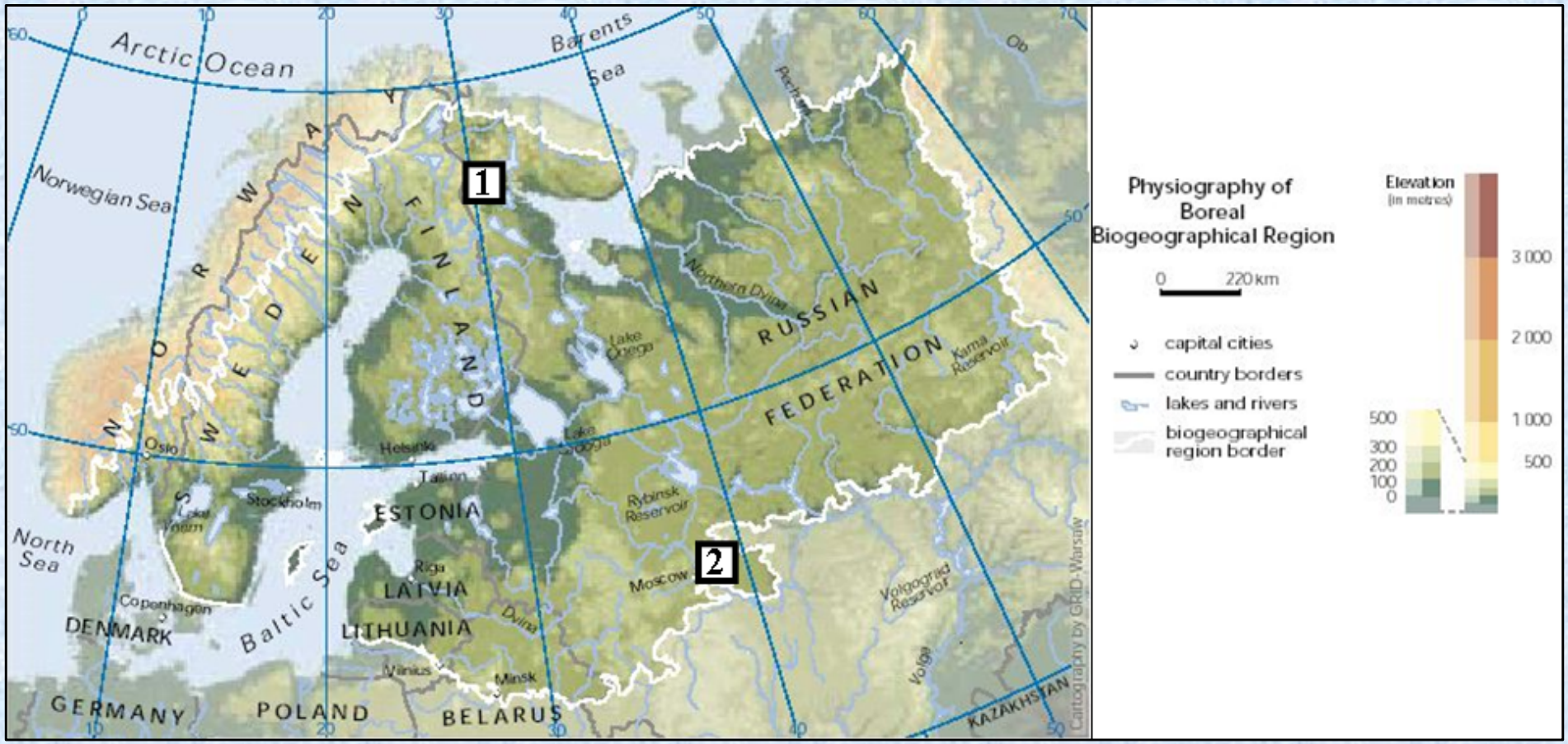
Questions générales :

- Existe-t-il une relation entre l'association des éléments traces avec les fractions colloïdales et leurs compositions isotopiques (100 µm à 1 kDa)?

- Le rapport isotopique des isotopes radiogéniques et stables associés à la matière organique dépend-il du type d'eau de surface (marais et solution du sol, lac et rivière)?



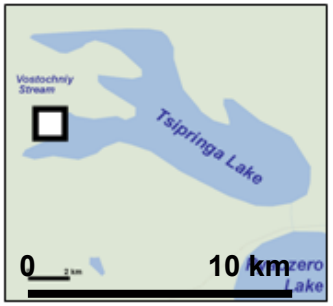
REGIONS ETUDIEES

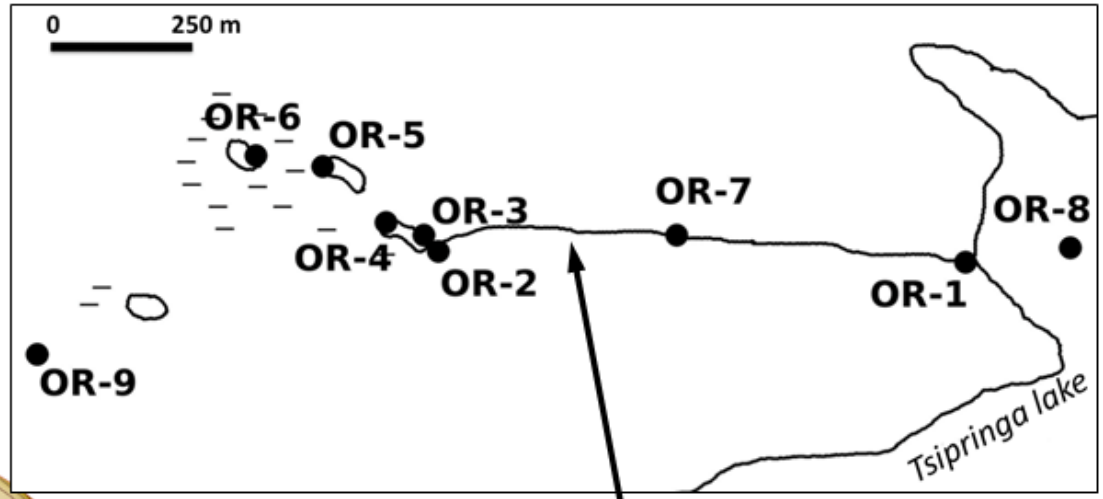


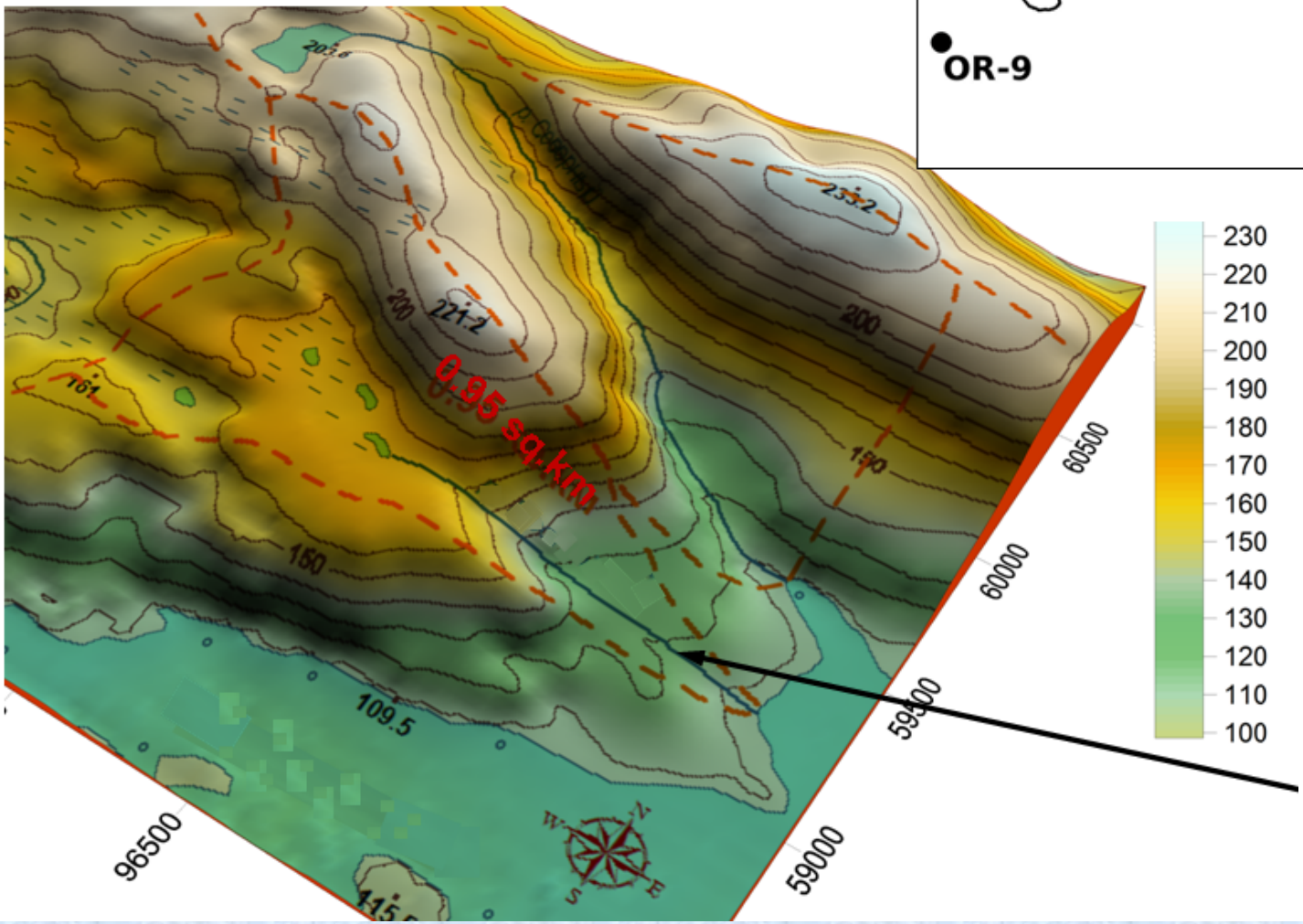
1 – Karelie du Nord (Nord de la zone Boréale)

2 – Région de Vladimir, Russie Centrale (Sud de la zone Boréale)

OBJETS D'ETUDE

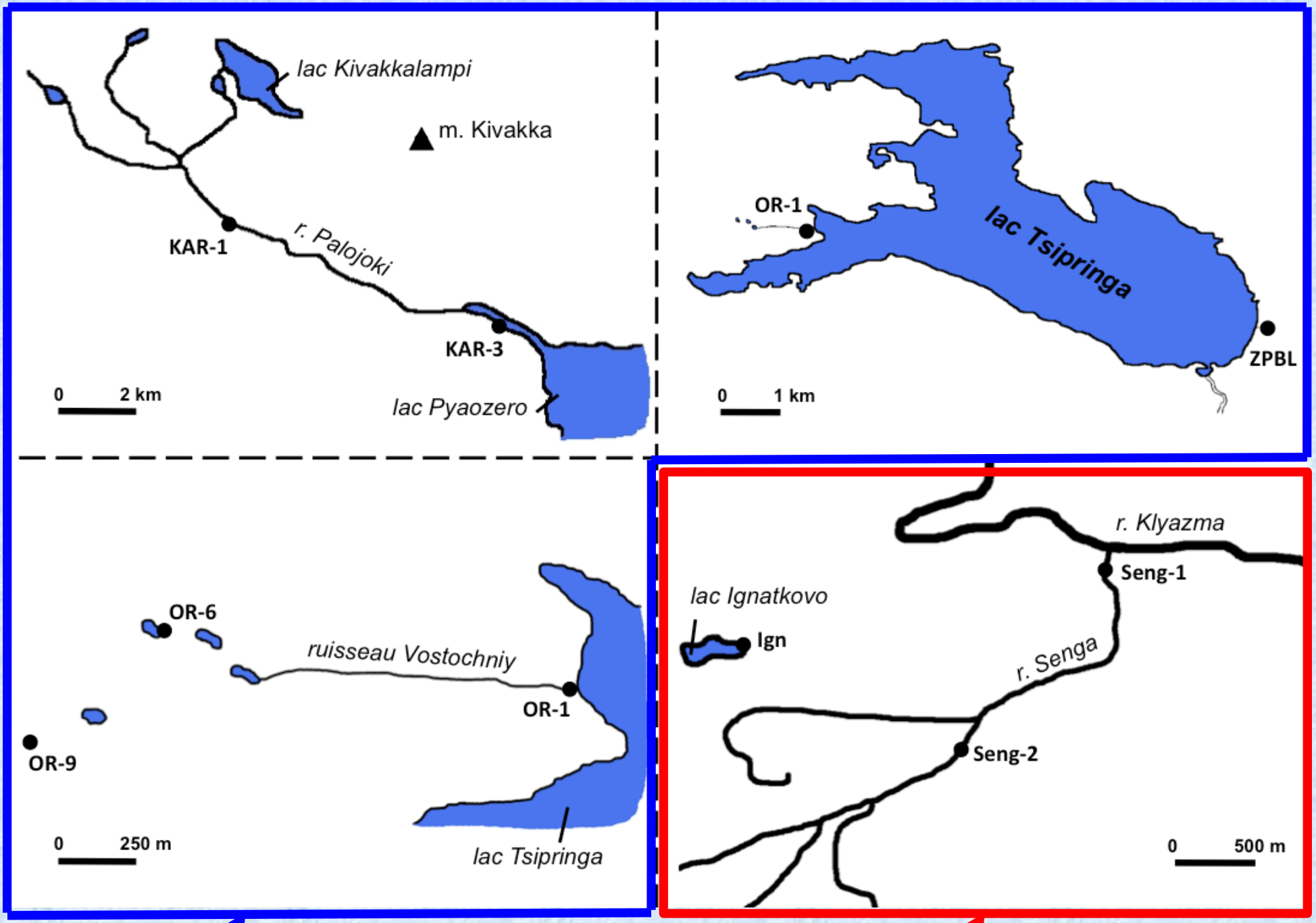




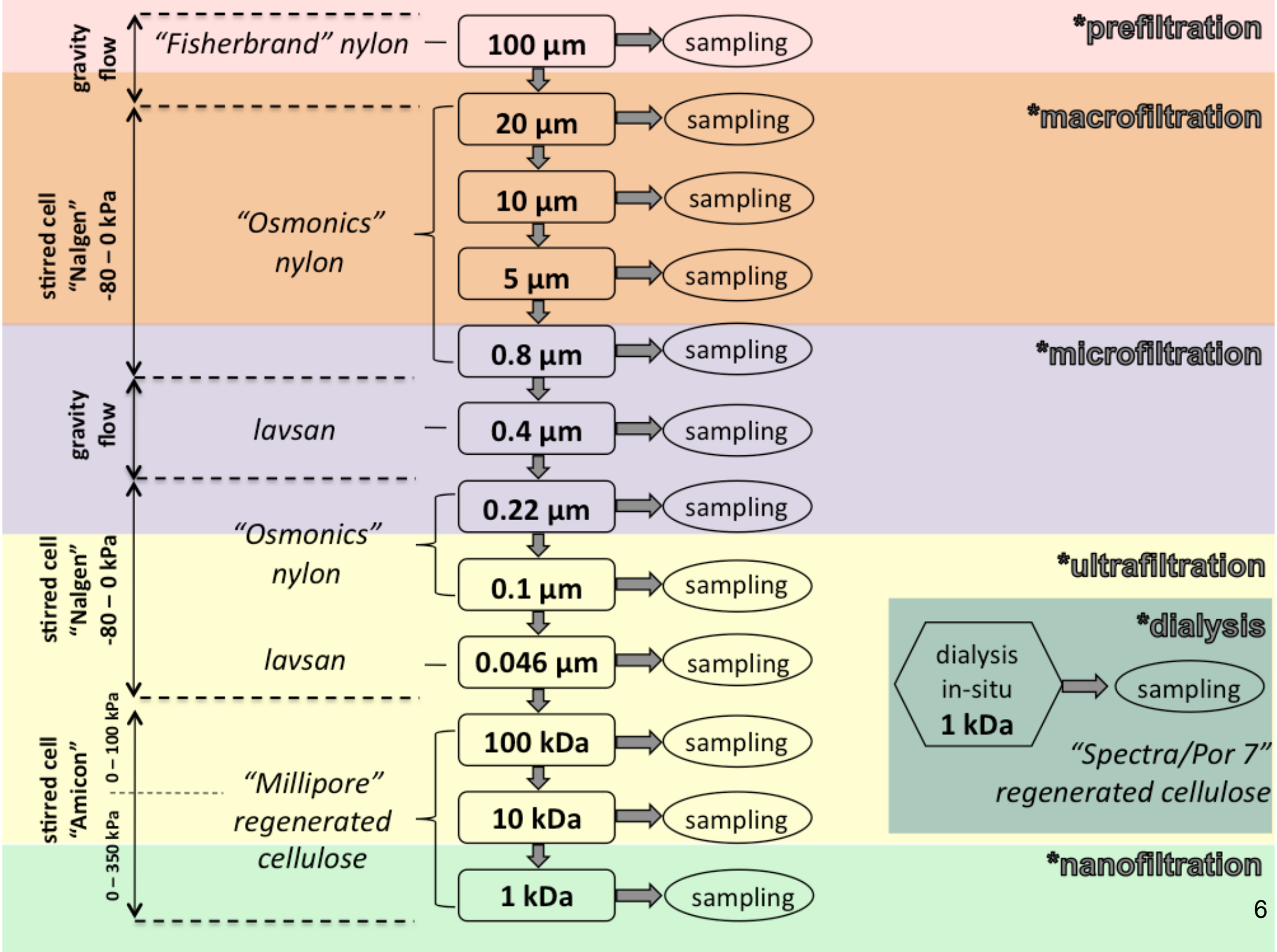


ruisseau Vostochniy

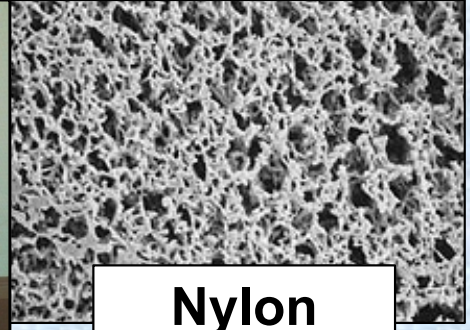
- Surface du bassin versant - 0.95 km²
- Longueur – environ 1 km
- Dénivelé – 50 m



Karelie du Nord (zone subarctique) **Russie Centrale (zone tempérée)**


gravity flow
"Fisherbrand" nylon
100 µm
sampling
*prefiltration
stirred cell "Nalgen" -80 – 0 kPa
"Osmonics" nylon
20 µm
10 µm
5 µm
*macrofiltration
0.8 µm
*microfiltration
gravity flow
lavsan
0.4 µm
0.22 µm
stirred cell "Nalgen" -80 – 0 kPa
"Osmonics" nylon
0.1 µm
*ultrafiltration
lavsan
0.046 µm
*dialysis
dialysis in-situ 1 kDa
"Spectra/Por 7" regenerated cellulose
stirred cell "Amicon" 0 – 100 kPa
0 – 350 kPa
"Millipore" regenerated cellulose
100 kDa
10 kDa
1 kDa
*nanofiltration

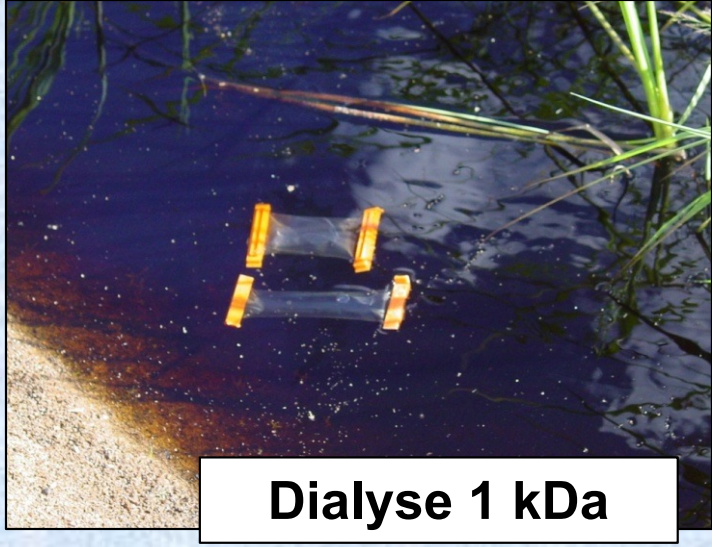
Filtration 20 – 0.046 µm



Nylon

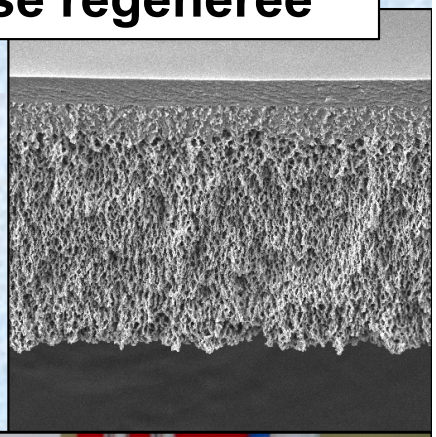
Filtration 0.2 µm

Lavsan



Dialyse 1 kDa

Cellulose régénérée



Salle blanche de terrain

Filtration 100 – 1 kDa

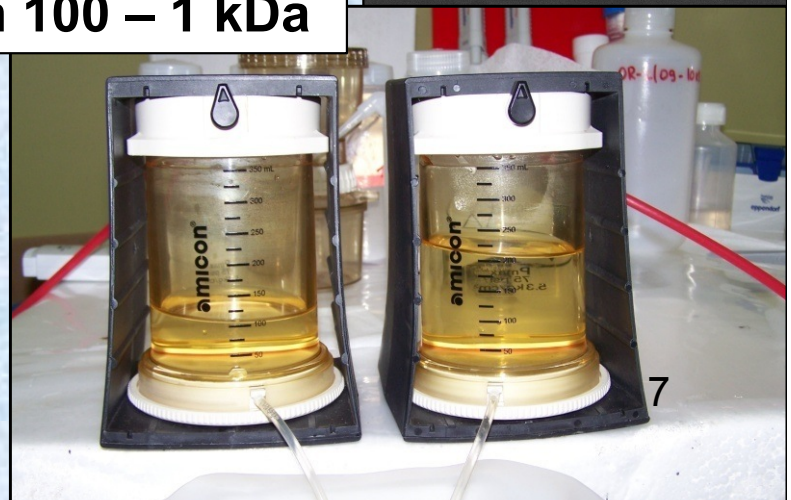
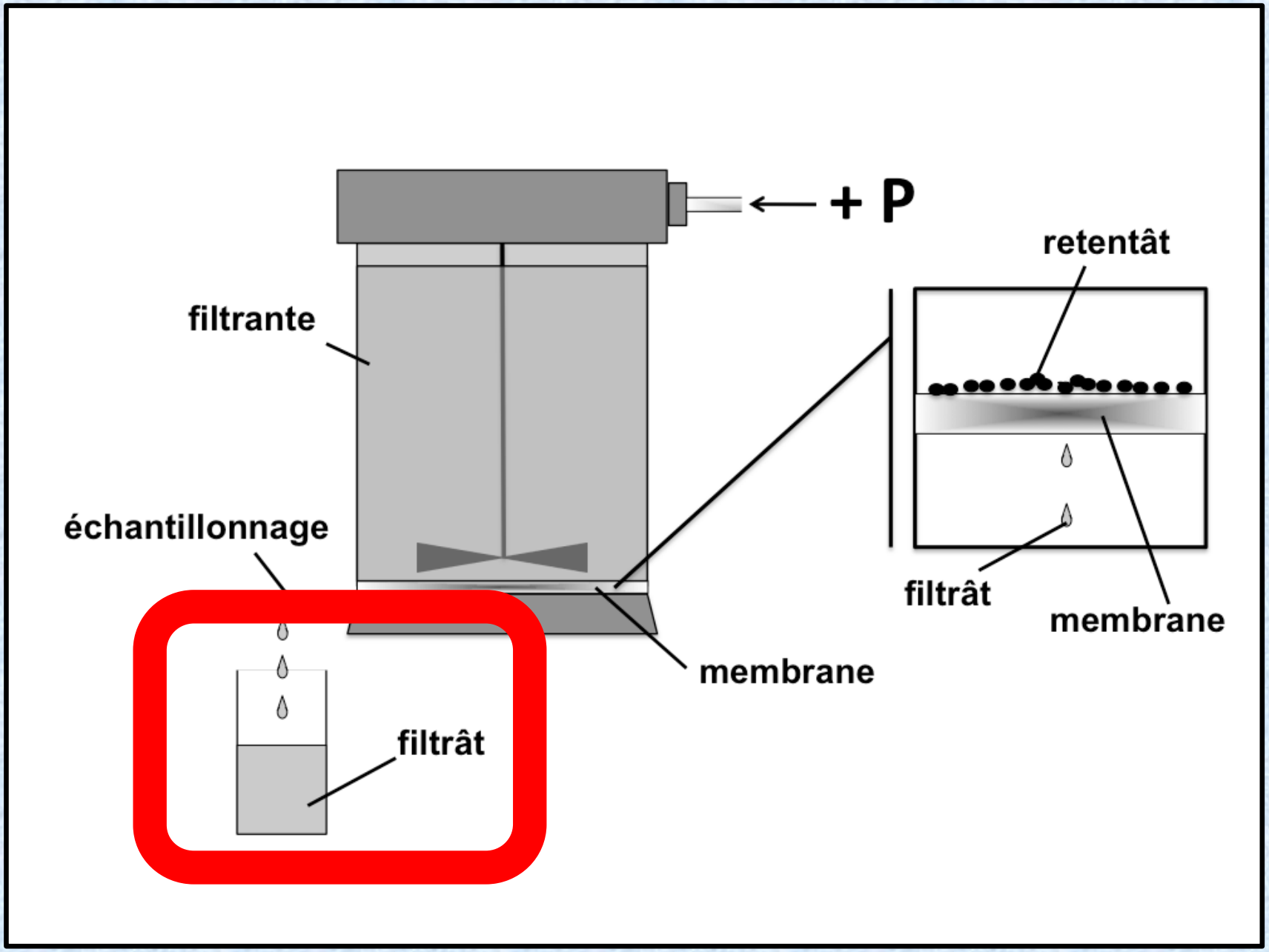
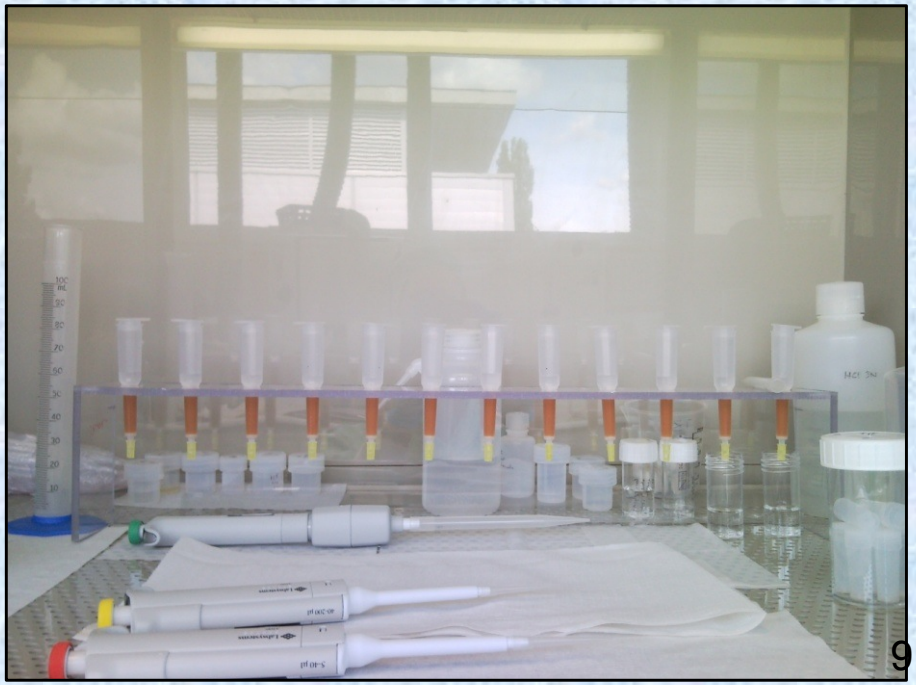


Schéma détaillé de la filtration



Préparation des échantillons pour les analyses isotopiques (salle blanche classe A 10 000)

- Evaporation des filtrats de grands volumes (jusqu'à 1.5 L);
- Attaque acide;
- Chromatographie.



Méthodes d'analyses isotopiques

Strontium

➢Spectrométrie de masse à thermo-ionisation TIMS "MAT 261", Finnigan (GET, Toulouse)

Néodyme

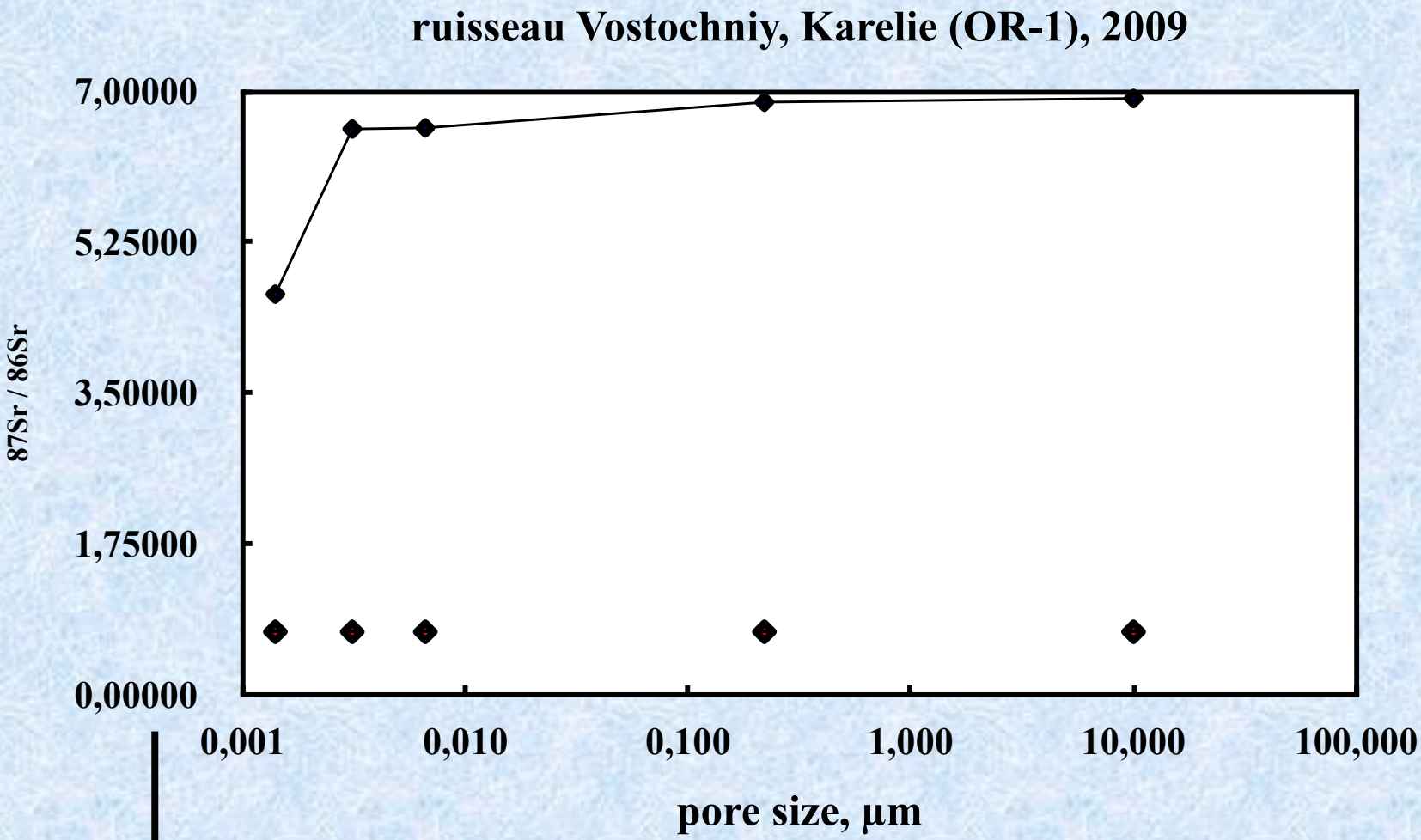
➢ Spectrométrie de masse à thermo-ionisation TIMS "Isoprobe-T, GV Instrument" (LANIE, CEA, Saclay)

➢ L'ICP-MS Haute Résolution à MultiCollecteur Neptune Plus, Thermo Fisher Scientific (LSCE, Saclay)

Cuivre, Magnésium, Fer

➢ L'ICP-MS Haute Résolution à MultiCollecteur Neptune, Thermofinnigan (GET, Toulouse)

Strontium



Aérosols marins: $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.70916$

Ilina et al., 2013, Chemical Geology

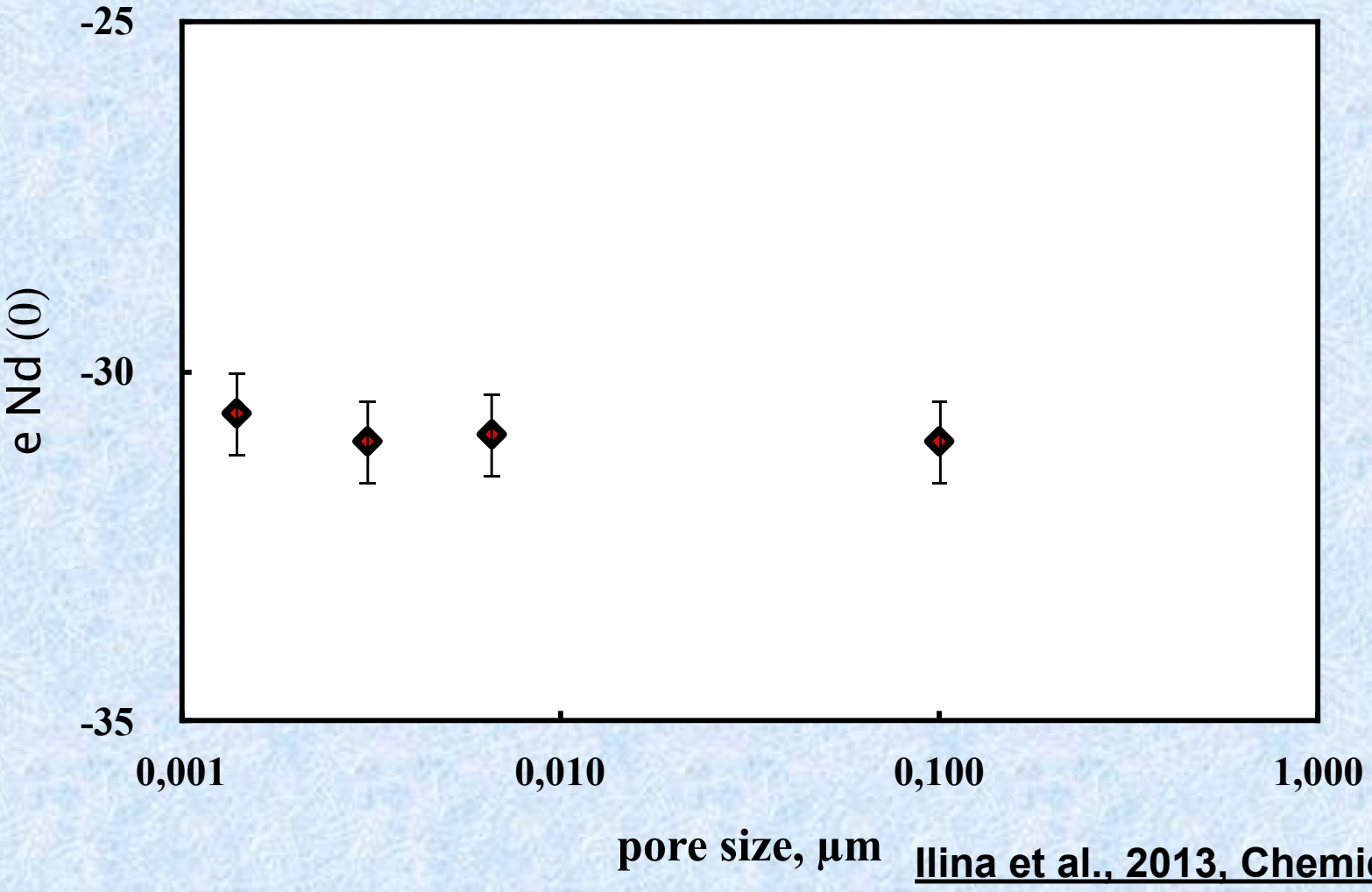
Néodyme

$$\varepsilon_{Nd}(0) = \left(\frac{(^{143}Nd/^{144}Nd)_{sample}}{(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}} - 1 \right) * 10^4$$

$I_{CHUR} = 0.512638$

Procedure de la purification de Pin et al. (1994) TIMS; Goutelard et al. (2009) MC-ICPMS.

ruisseau Vostochniy (OR-1), Karelie, 2009



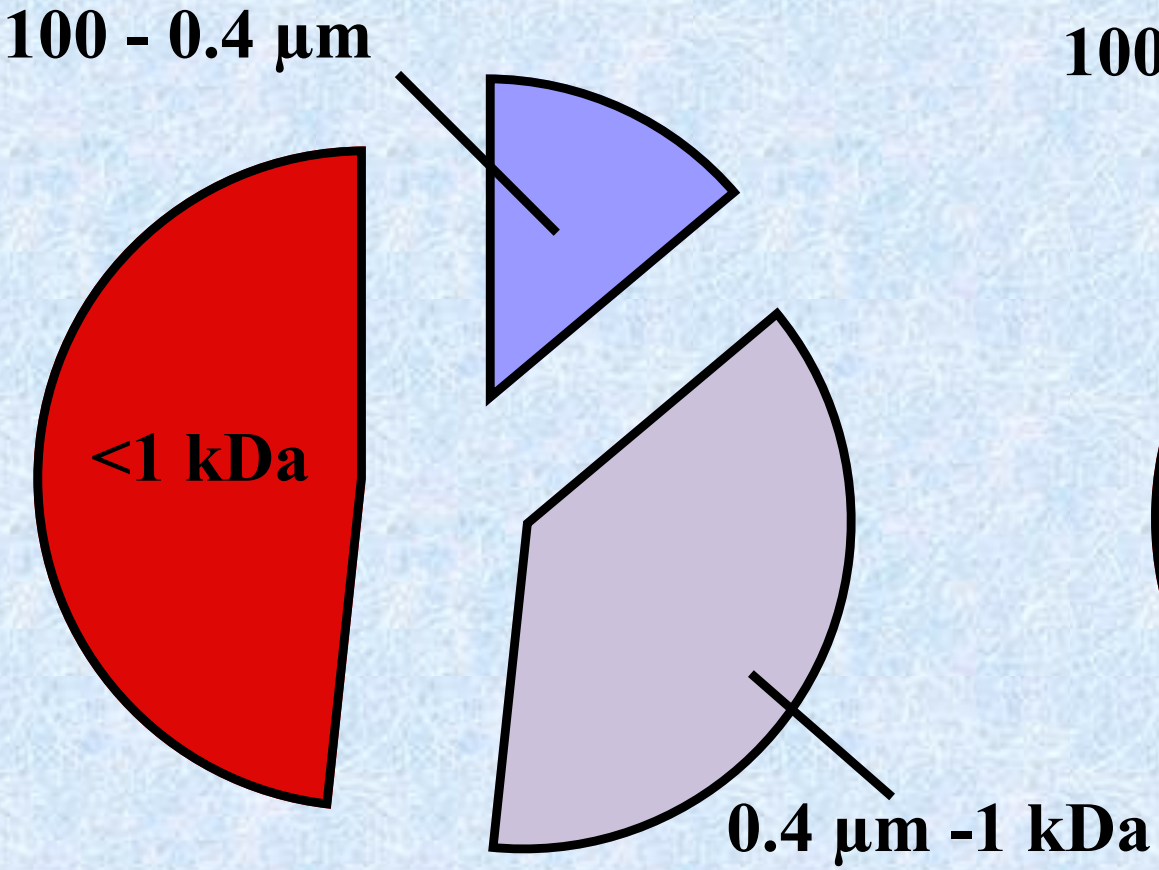
Ilina et al., 2013, Chemical Geology

Mécanismes du fractionnement

- La différence de la composition isotopique dans les filtrats a permis de tracer la présence possible d'aérosols marins (Sr), mais l'absence de précipitation de poussière solide (Nd).

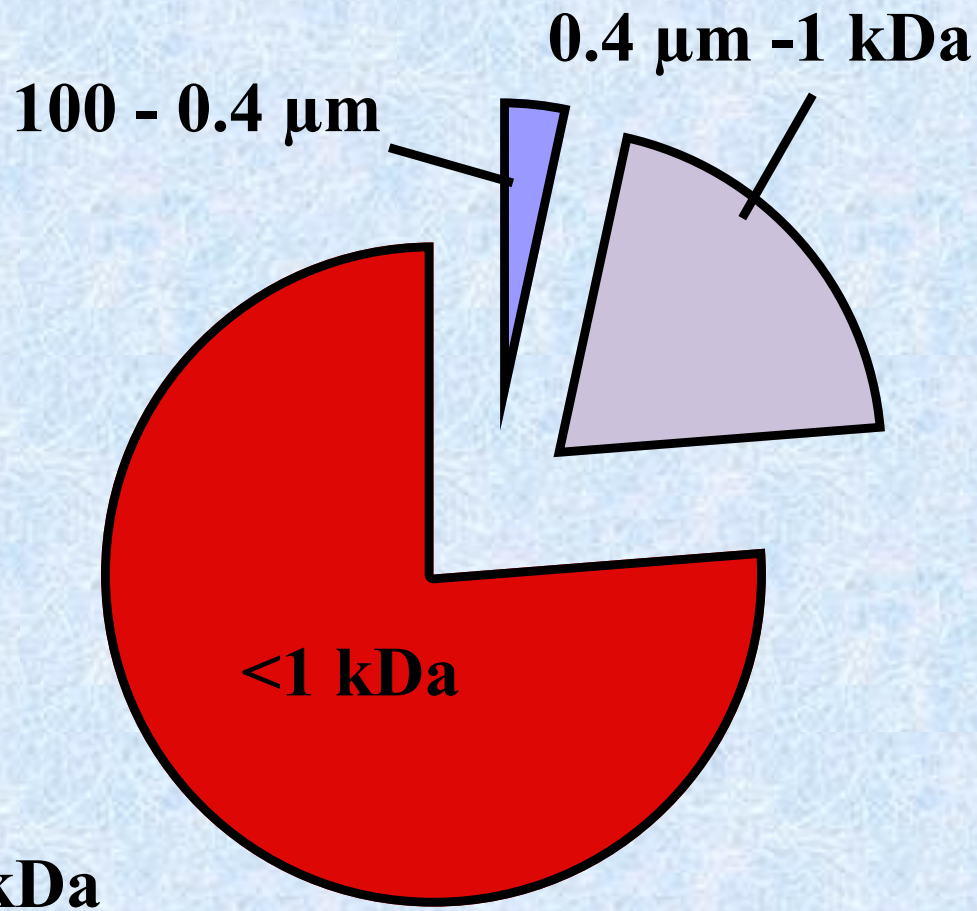
Spéciation du Cuivre et du Magnésium

Cu



Rivière Palojoki (KAR-1)

Mg

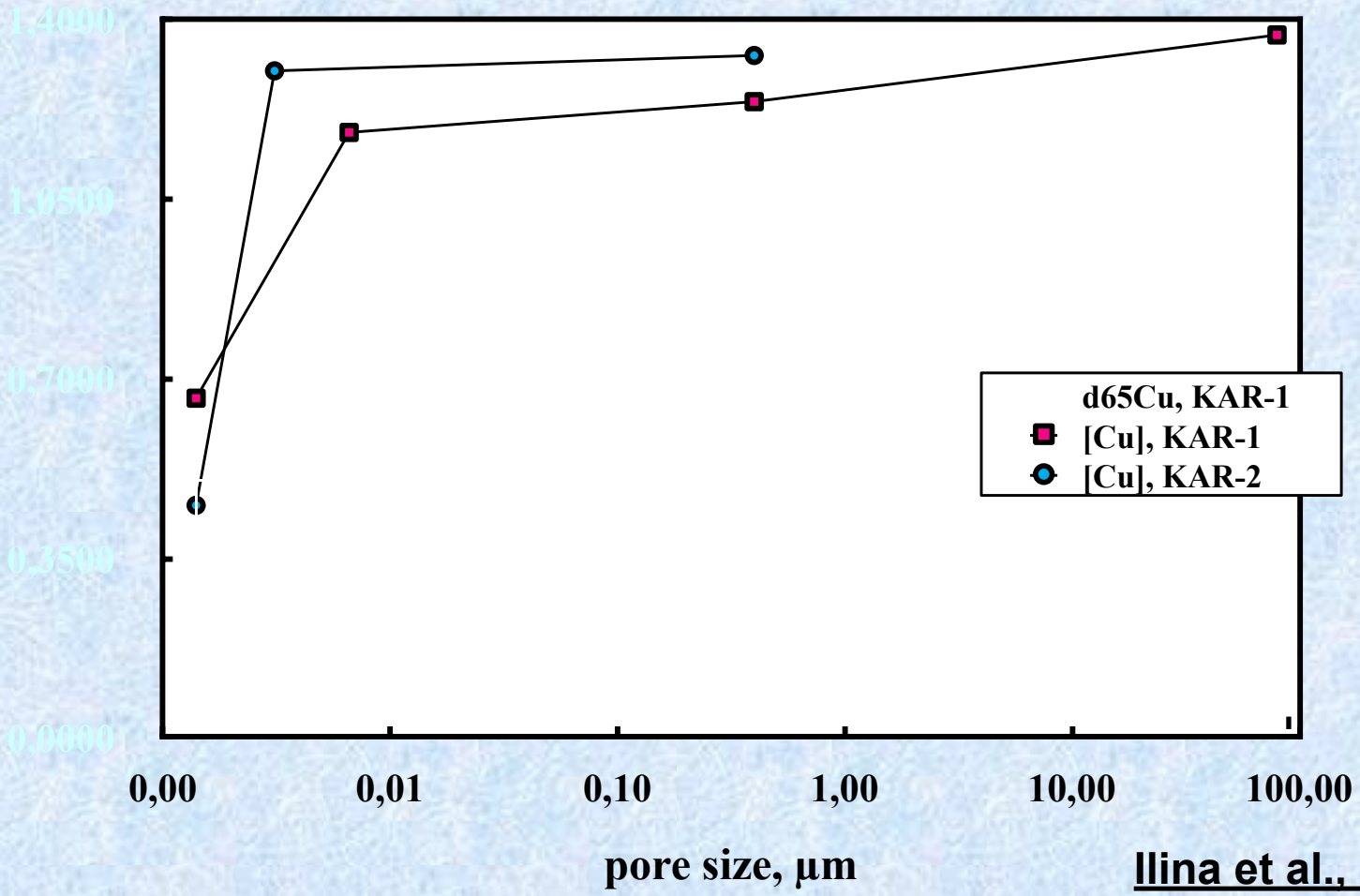


Ruisseau Vostochniy (OR-1)

Cuivre

$$\delta^{65}Cu\ (‰) = \left(\frac{(^{65}Cu/^{63}Cu)_{sample}}{(^{65}Cu/^{63}Cu)_{JMC}} - 1 \right) * 1000$$

rivière Palojoki, Karelie, 2008



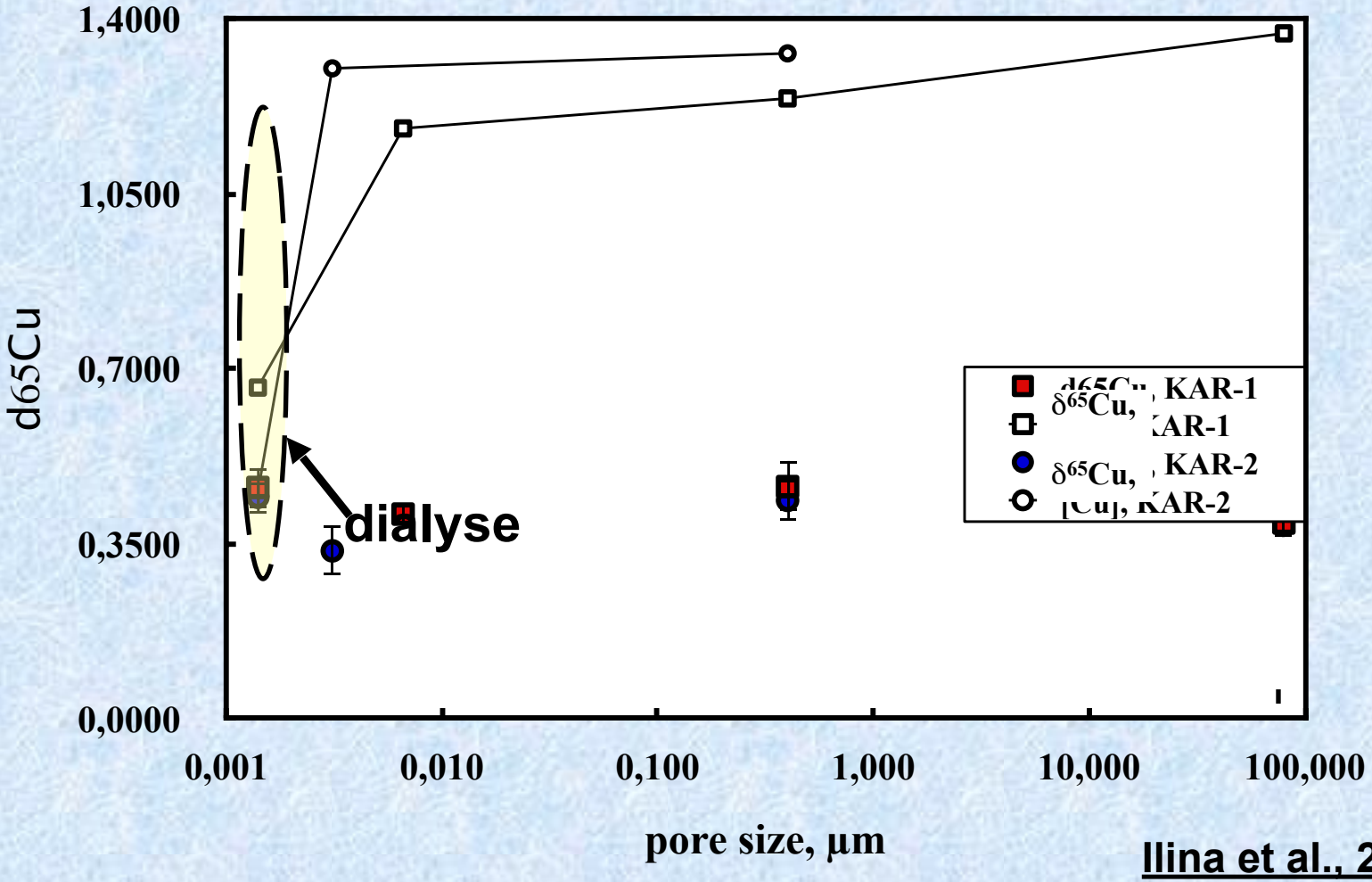
Ilina et al., 2013, Chemical Geology

Cuivre

$$\delta^{65}Cu\ (‰) = \left(\frac{(^{65}Cu/^{63}Cu)_{sample}}{(^{65}Cu/^{63}Cu)_{JMC}} - 1 \right) * 1000$$

Procedure de la purification de Marechal et al. (1999)

rivière Palojoki, Karelie, 2008



Ilina et al., 2013, Chemical Geology

Absence du fractionnement isotopique pour Cu:

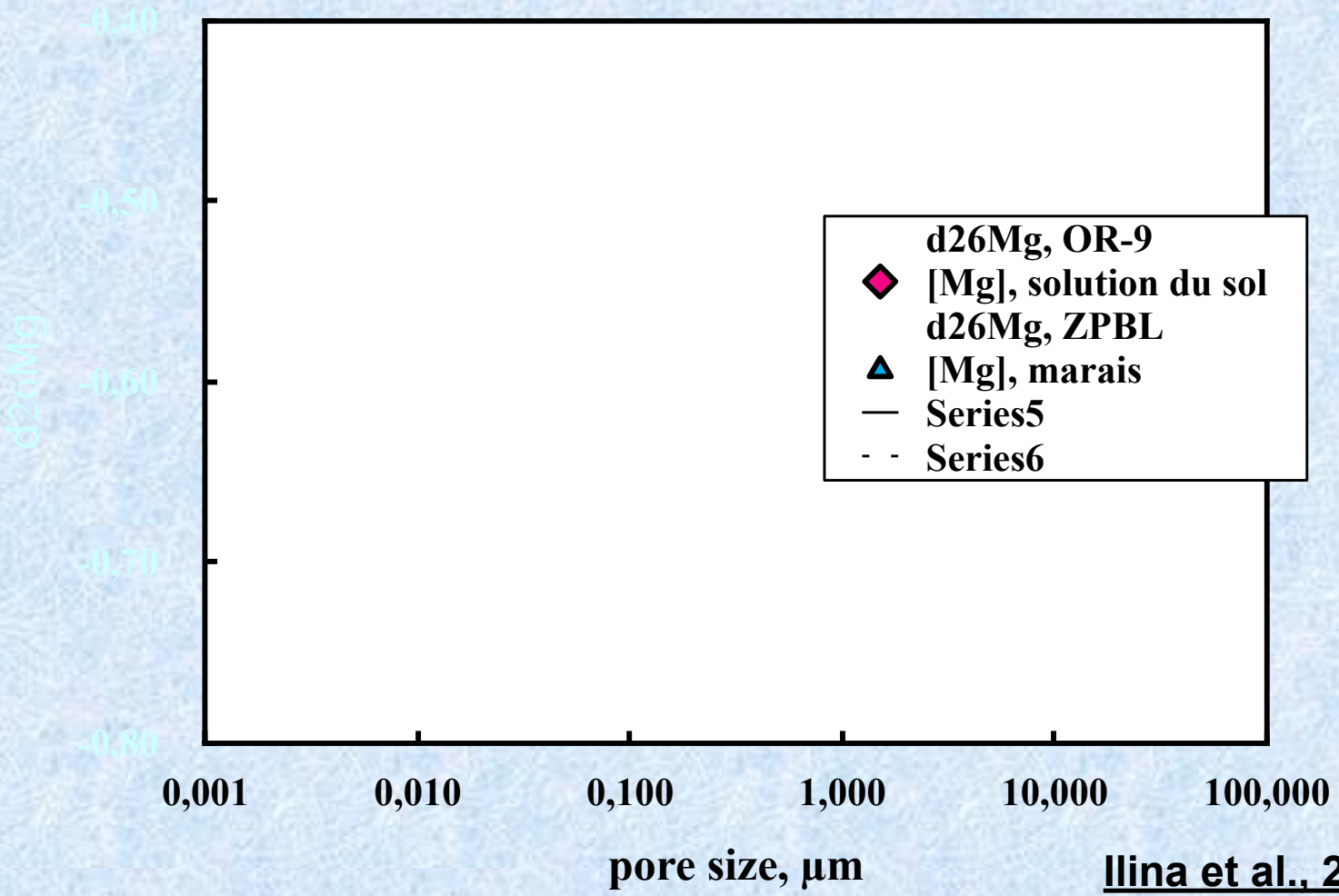
1) Similarité de la nature des complexes organiques de taille moléculaire différente;

2) Absence de ligands spécifiques du Cu de petite taille moléculaire provenant des exométabolites de phytoplancton;

3) Absence de Cu(I) dans la phase colloïdale ou dissoute.

Magnésium

$$\delta\,^{26}Mg\ (‰) = \left(\frac{(^{26}Mg/^{24}Mg)_{sample}}{(^{26}Mg/^{24}Mg)_{DSM3}} - 1\right) * 1000$$

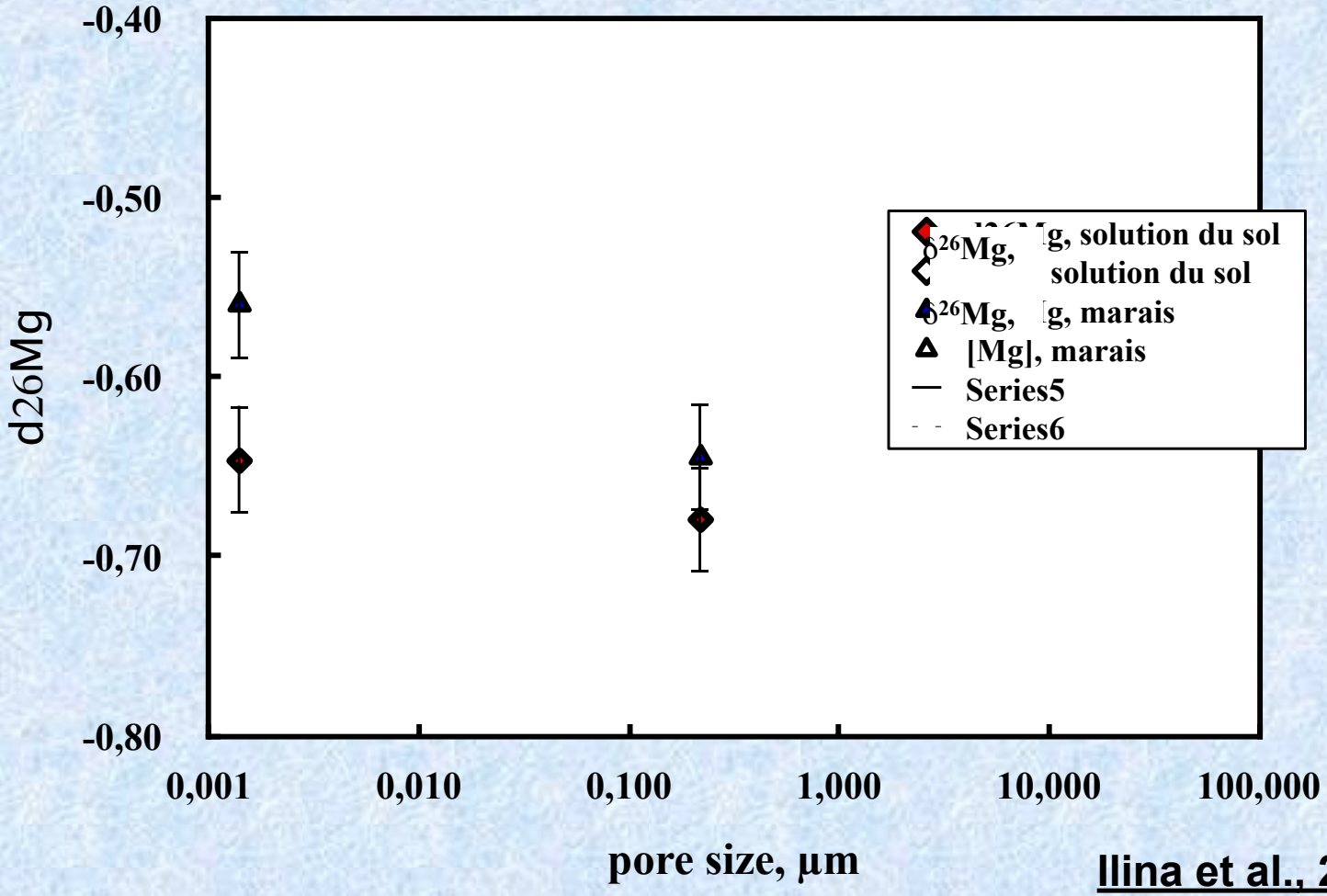


Ilina et al., 2013, Chemical Geology

Magnésium

$$\delta\,^{26}Mg\ (‰) = \left(\frac{(^{26}Mg/^{24}Mg)_{sample}}{(^{26}Mg/^{24}Mg)_{DSM3}} - 1\right) * 1000$$

Procedure de la purification de Teng et al. (2007)



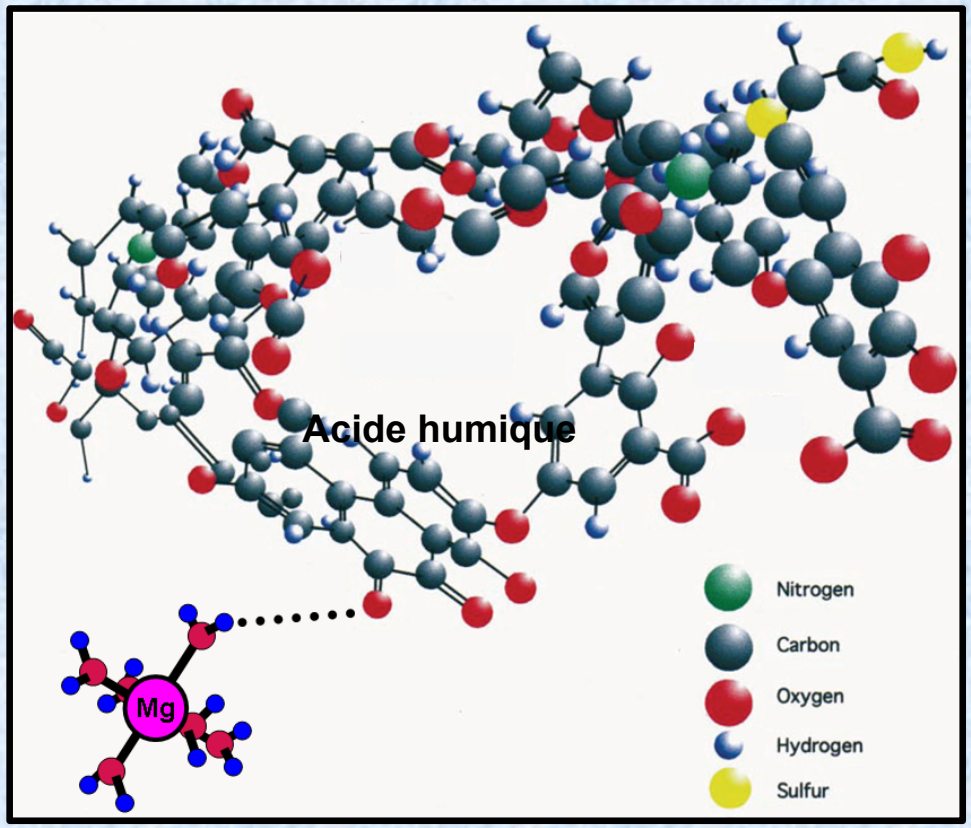
Ilina et al., 2013, Chemical Geology

Mg - très faible fractionnement isotopique:

1) l'échange isotopique du Mg entre les fractions colloïdales et les fractions dissoutes ($LMW_{< 1kDa}$) est plus rapide que l'échange du Mg entre les réservoirs aquatiques (sols, marais, précipitations, eaux souterraines ...)

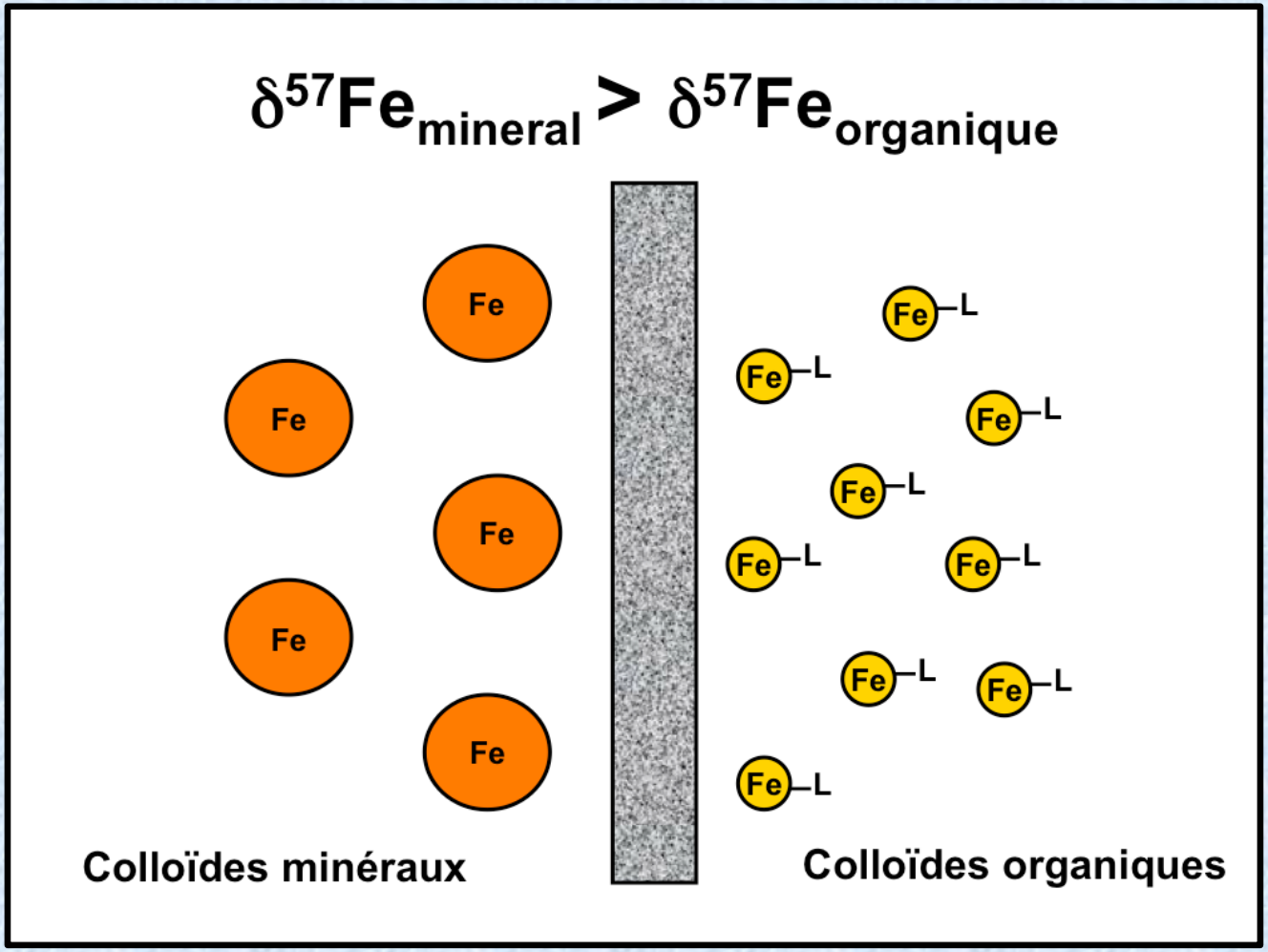
et / ou

2) la nature physico-chimique (structure et stabilité des complexes de Mg organiques et aqua-ion $Mg(H_2O)_6^{2+}$) est très semblable entre la fraction colloïdale et la fraction de petite taille moléculaire ($LMW_{< 1kDa}$)



APPROCHE ISOTOPIQUE du Fer

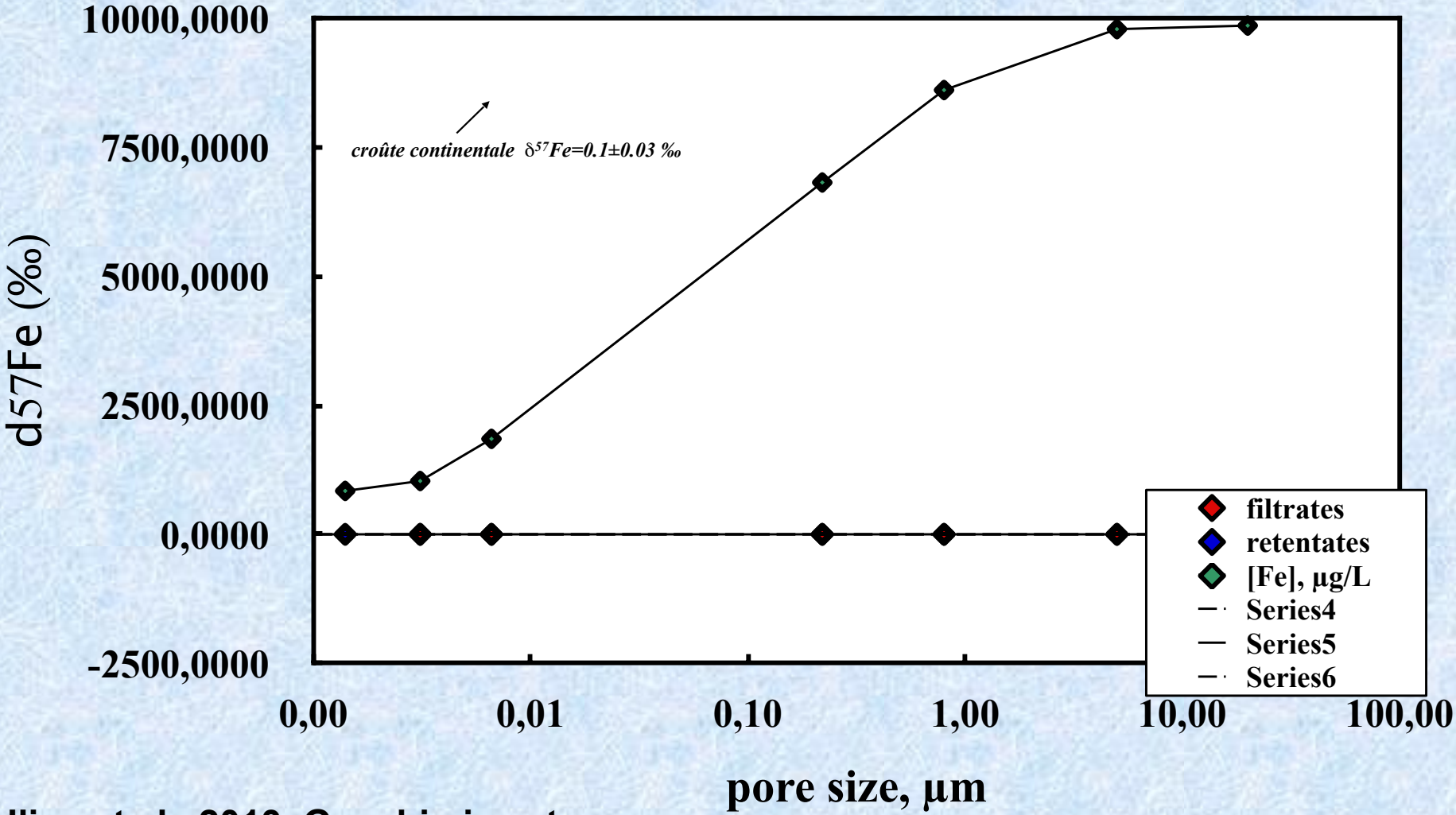
Hypothèse: présence (préférentielle) d'isotopes légers du fer dans la fraction de petite taille moléculaire riche en matière organique et des isotopes lourds dans les colloïdes d'oxy(hyd)oxydes riches en fer **(Ingri et al., 2000).**



$$\delta^{57}Fe\ (‰) = \left(\frac{(^{57}Fe/^{54}Fe)_{sample}}{(^{57}Fe/^{54}Fe)_{IRMM-014}} - 1 \right) * 1000$$

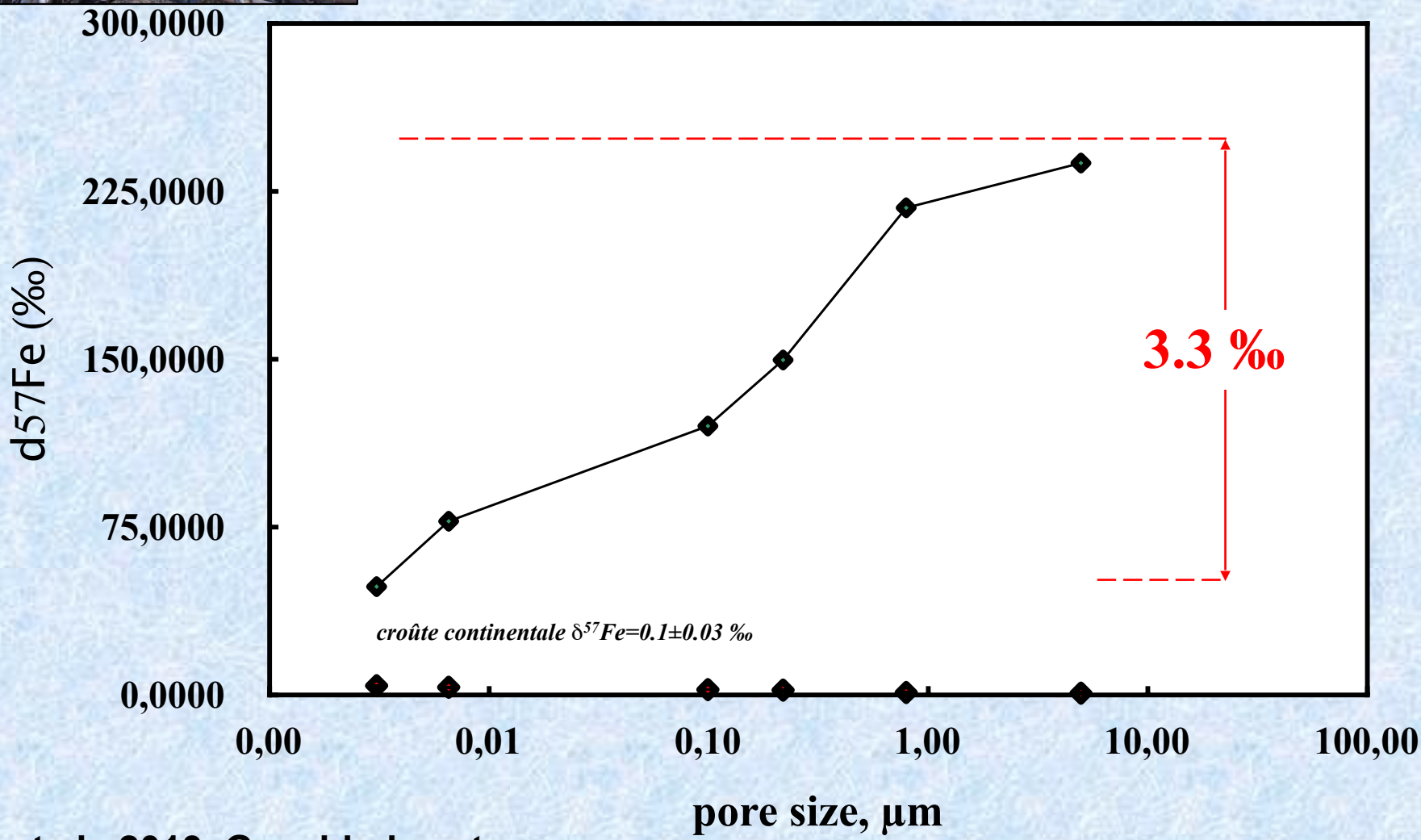
Procedure de la purification de Strelow (1980), amelioré par Poitrasson et al. (2004)

Solution du sol (OR-9), Karelie, 2009



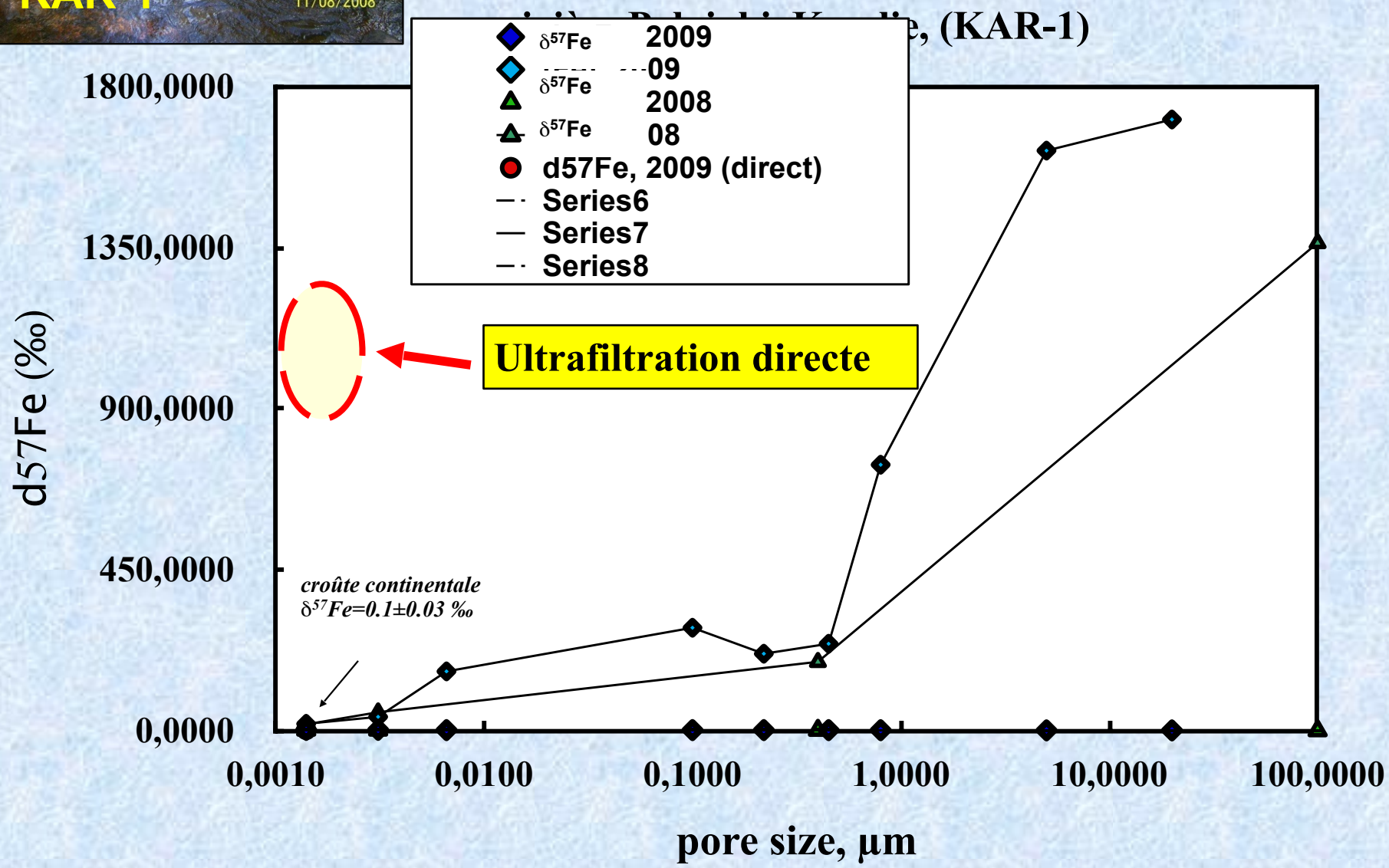
Ilina et al., 2013, Geochimica et Cosmochimica Acta

ruisseau Vostochniy (OR-1), Karelie, 2009

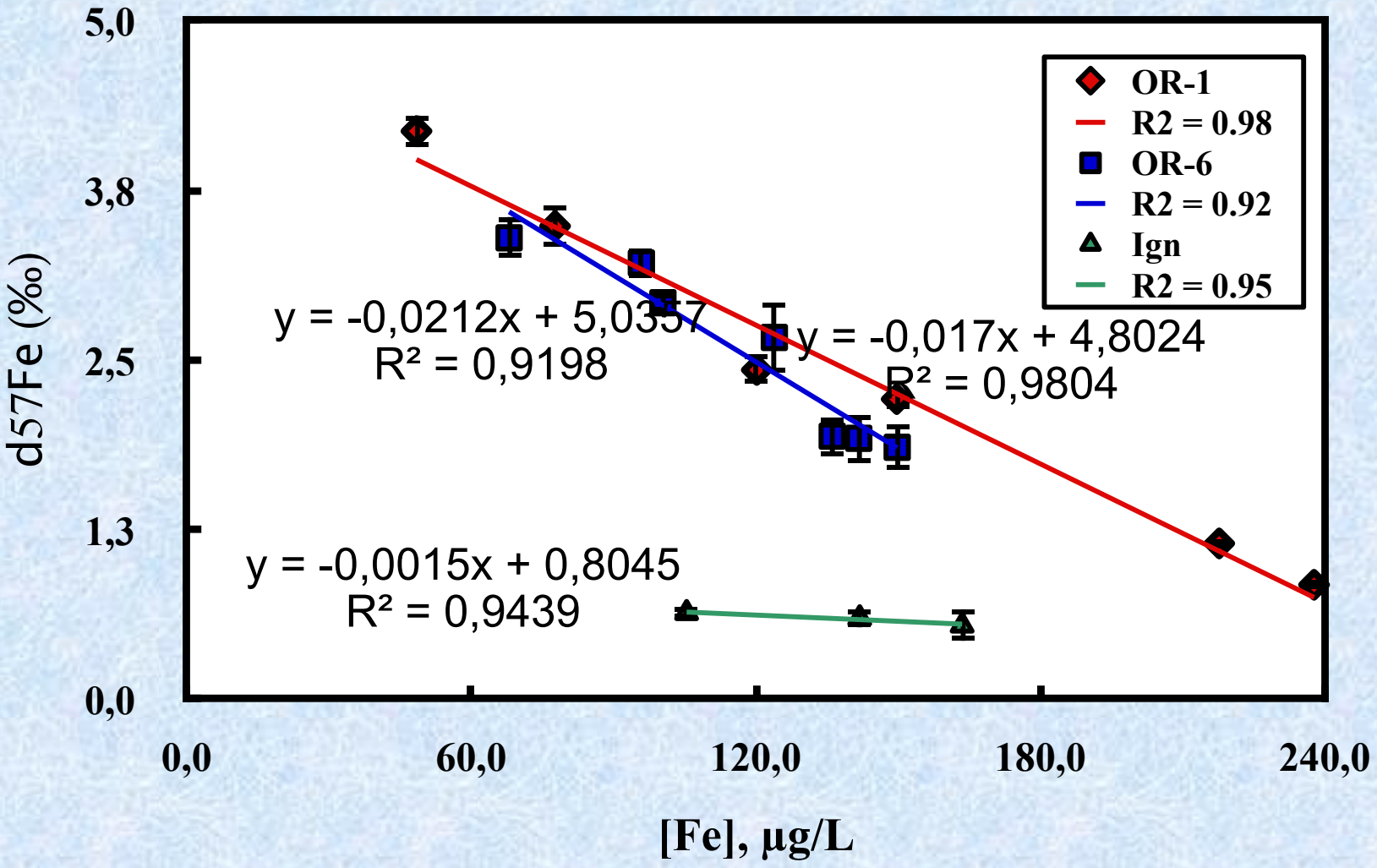


Ilina et al., 2013, Geochimica et Cosmochimica Acta

KAR-1
11/08/2008

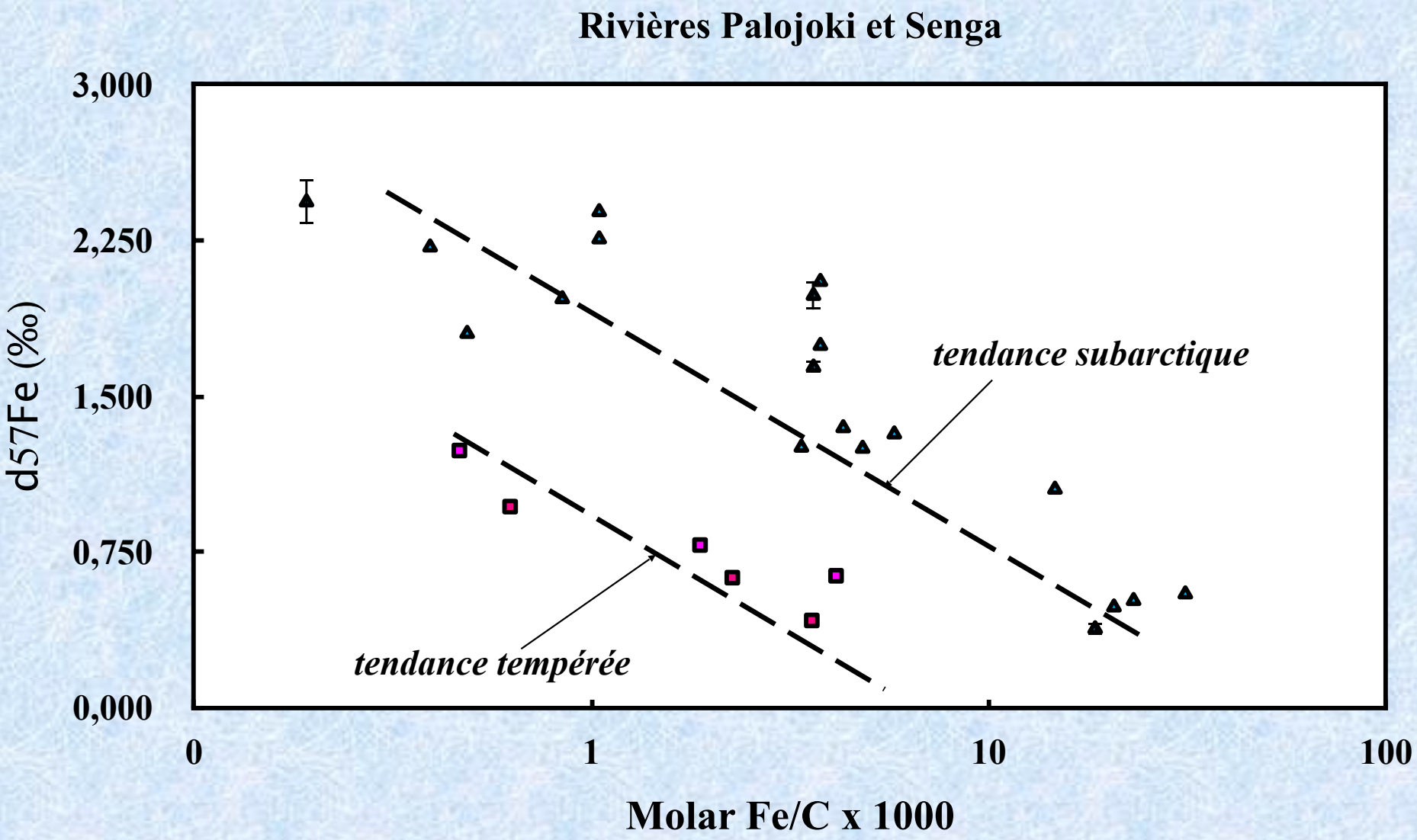

(KAR-1)
δ57Fe 2009
09
δ57Fe 2008
δ57Fe 08
d57Fe, 2009 (direct)
Series6
Series7
Series8
Ultrafiltration directe
croûte continentale
δ57Fe=0.1±0.03 ‰
1800,0000
1350,0000
900,0000
450,0000
0,0000
d57Fe (‰)
0,0010
0,0100
0,1000
1,0000
10,0000
100,0000
pore size, µm

Relation entre $\delta^{57}Fe$ et concentration en Fe



Absence de corrélation de $\delta^{57}Fe$ avec : COD, pH, TDS

Relation entre $\delta^{57}Fe$ et Fe/C molaire



Mécanismes du fractionnement

1) l'oxydation de Fe(II)-provenant des marais et solutions du sol, avec formation des colloïdes de Fe(III) isotopiquement lourds, de grande taille, riches en matière organique et au front d'oxydoréduction entre le sol et les eaux souterraines anoxiques et les eaux de surface de marais riches en matière organique,

2) transformation des colloïdes organo-ferriques dans les eaux ouvertes des petits lacs et dans les eaux de surface des marais ou dans les ruisseaux. Cette transformation peut inclure :

i) photoréduction du Fe(III) avec formation de complexes organiques du Fe(II);

ii) respiration microbiotique hétérotopique de la matière organique dissoute produisant des ligands organiques de petite taille et des complexes de Fe(III);

iii) apparition de phytoplanctons de petite taille moléculaire et des exométabolites qui complexent Fe(III).

Ces processus peuvent déstabiliser le Fe(III) originel et colloïdes et produire des complexes et colloïdes autochtones du fer plus stables (enrichis en δ^{57}Fe)

MERCI
POUR VOTRE ATTENTION