

Campagne PIRATA FR32

Rapport de fin de mission

du 18 février au 7 avril 2022

Brest / Las Palmas

Sandrine HILLION – Thierry Cariou

Sommaire :

1 Déroulement des opérations réalisées à bord sous la responsabilité du laboratoire de chimie marine de l'US IMAGO Brest (LAMA)	p5
1-a Résumé des opérations effectuées lors de la campagne	p5
2 Mesure de la salinité	p7
2-a Matériel	p7
2-b Etalon	p7
2-c Examen des doublets bouteilles sur la mesure de salinité	p7
3-Mesure de l'Oxygène Dissous	p10
3-a Matériel	p10
3-b Réactifs	p10
3-c Examen des doublets bouteilles sur la mesure de l'oxygène dissous	p10
4 Analyse du pHt par spectrophotométrie	p12
4-a Matériel et réactifs	p12
5 Examen des stations tests	p16
II - Déroulement des opérations réalisées à la fin de la mission	p19
Annexes	p 20

Nom de la mission	Navire océanographique	Scientifiques Clients
PIRATA FR 31	LE THALASSA	B. BOURLES (Responsable du programme et Chef de mission –US IMAGO/IRD)

Mise à disposition du bateau : lundi 16 février 2022- 9h00

Date	Prestations	Moyens de l'US impliqués		Observations
		Matériel	Humain	
16 février 2022	Mise en place du poste d'analyse de l'oxygène dissous. (labo biologie)	Chaîne complète (Titrino + 848 accessoires)	Sandrine Hillion Thierry Cariou	
	Mise en place du poste de l'analyse de la salinité (labo propre)	Deux salinomètres PORTASAL (SAL04 et SAL03)		
	Mise en place du poste d'analyse du pH	Spectrophotomètre Shimadzu, cryostat Julabo, système peltier		
	Mise en place du poste de pasteurisation pour les sels nutritifs (labo humide – tribord)	Etuve 53 litres		
	Réglage du surcongélateur du bord à -80°C (labo humide)	Surcongélateur -80°C		
	Mise en place d'une rampe à filtration pour les pigments phytoplanctoniques et les POM (labo humide – tribord pour les stations et biologie)	1 Rampe à filtration (six postes)		
	Essais sur poste à filtration	CONTROLES		
	Contrôle température étuve			
	Contrôle température sur-congélateur			
Contrôle température bains du salinomètre				

Récapitulatif des opérations effectuées

Dates	Prélèvements TSG	Nb d'éch.
du 16 février au 7 avril 2022	Analyses de la salinité	76
	Filtrations (pigments) Pendant TOUTE la campagne PIRATA FR32, Le volume filtré a été de 1 litre POUR TOUS LES ECHANTILLONS TSG	36
	Filtrations (POM) Pendant TOUTE la campagne PIRATA Fr31, Le volume filtré a été de 3 litres POUR TOUS LES ECHANTILLONS TSG	19
	Prélèvements d'échantillons pour l'analyse DIC/TA	37
	Prélèvements d'échantillons pour l'analyse C13/DIC	77
	Prélèvements d'échantillons pour l'analyse O 18	77
	Prélèvements de sels nutritifs (Pasteurisation)	73

Dates	Prestations CTD stations	Nb d'éch.
du 16 février au 7 avril 2022	Prélèvements d'eau de mer pour l'analyse de l'oxygène dissous	532
	Analyses de l'oxygène dissous	532
	Prélèvements d'eau de mer pour l'analyse de La salinité	532
	Analyses de la salinité	532
	Prélèvements et mesures du pHt par spectrophotométrie	444
	Prélèvements de sels nutritifs (Pasteurisation)	515
	Filtrations (pigments) Pendant la campagne PIRATA FR32, le volume filtré a été de 1 litre pour tous les échantillons de station	217
	Filtrations (POM) Pendant la campagne PIRATA FR32, le volume filtré a été de 3 litres pour tous les échantillons de station	49
	Prélèvements d'échantillons pour l'analyse DIC/TA	83
	Prélèvements d'échantillons pour l'analyse C13/DIC	105
	Prélèvements d'échantillons pour l'analyse O 18	105
	Formation des quarts CTD aux prélèvements d'eau de mer pour l'analyse de la salinité, des sels nutritifs, des pigments, du POM, ADN environnementale, du DIC/TA, du C13/DIC, O18	

Durant la campagne, l'ensemble des analyses et des prélèvements d'eau étaient sous la responsabilité de Sandrine HILLION et Thierry Cariou (LAMA - IMAGO / IRD Brest).

1 – Déroulement des opérations réalisées à bord sous la responsabilité du laboratoire de chimie marine de l'US IMAGO Brest (LAMA).

18h00 – vendredi 18 février 2022: appareillage

10H30 – Lundi 5 avril : arrivée port de Las Palmas

1-a Résumé des opérations effectuées lors de la campagne :

55 stations CTD ont été réalisées et les prélèvements et analyses pour l'oxygène dissous, la salinité et le pHt ont été effectués à bord.

Lors de la campagne PIRATA FR32, tous les échantillons de pigments phytoplanctoniques ont été filtrés sur 1 litre d'eau, les prélèvements de POM sur 3 litres.

Une station fixe sur 48H a été effectuée à la bouée 0°N, 10 W afin d'observer la migration verticale du phytoplancton. Des prélèvements d'oxygène dissous, de salinité, de sels nutritifs, de pHt et des filtrations d'eau pour la détermination des espèces phytoplanctoniques ont été effectués durant ces points fixes.

77 prélèvements de surface réalisés sur le thermosalinographe (abréviation = TSG) ont été également assurés par les quarts CTD.

La numérotation des différents flacons est : La numérotation des différents flacons est :

N° TSG	Latitude Début	Longitude Début	N° C13/DIC	N° O18	N° CO2 (DIC/TA)	N° POM	N° Pigment	N° Sels Nut.
1	35.45	-12.55	1	1	NON	NON	NON	NON
2	31	-14.28	2	2	NON	NON	NON	NON
3	24.41	-16.27	3	3	NON	NON	NON	NON
4	20.01	-18.01	4	4	NON	NON	NON	NON
5	13.59	-19.58	5	5	NON	NON	S5	S5
6	12.58	-16.17	6	6	ARA-15	6	NON	S6
7	11.59	-20.14	7	7	NON	NON	S7	S7
8	10.56	-20.1	8	8	ARA-12	8	NON	S8
9	10.11	-20.06	9	9	NON	NON	S9	S9
10	7	-17.37	16	16	ARA-16	10	NON	S10
11	5.58	-16.24	17	17	NON	NON	S11	St11
12	5	15.13	18	18	ARA-13	12	NON	S12
13	3.59	-13.45	19	19	NON	NON	S13	S13
14	3	12.15	20	20	ARA-18	14	NON	S14
15	1.59	-10.43	21	21	NON	NON	S15	S15
16	-11	-11	66	66	NON	NON	S16	S16
17	-12.007	-9.59	71	71	MO-045	S17	NON	S17
18	-13	-9.59	72	72	NON	NON	S18	S72
19	-14.01	-9.59	73	73	(MO ?) 188	S19	NON	S19
20	-15.04	-9.58	74	74	NON	NON	S20	S20
21	-16.015	-9.57	75	75	MO-053	S21	NON	S21
22	-17.01	-9.59	76	76	NON	NON	S22	S22
23	-18.015	-9.58	77	77	173	S23	NON	S23

24	-19	-9.59	78	78	NON	NON	S24	S24
25	-18.59	-8.55	92	92	CM-023	S25	NON	S25
26	-18	-7.51	93	93	NON	NON	S26	S26
27	-16.58	-6.44	94	94	M-14	S27	NON	S27
28	-15	-5.32	100	100	NON	NON	S28	S28
29	-13.575	-5.2	101	101	G150	S29	NON	S29
30	-12	-5.1	102	102	NON	NON	ST30-Surf	S30
31	-11.99	-4.97	103	103	AMA561	S31	NON	S31
32	-10.57	-4.46	104	104	NON	NON	ST32-Surf	S32
33	-10.02	-4.36	105	105	SN 246	S33	NON	S33
34	-8.58	-4.24	106	106	NON	NON	S34	S34
35	-8.015	-4.14	107	107	CM-020	S35	NON	S35
36	-6.598	-4.02	108	108	NON	NON	S36	S36
37	-5.585	-3.52	109	109	AMA-501	S37	NON	S37
38	-5.07	-3.41	110	110	NON	NON	S38	S38
39	-3.585	-3.28	111	111	AMA.455	S39	NON	S39
40	-2.582	-3.167	112	112	NON	NON	S40	S40
41	-2.01	-3.07	113	113	17-28	S41	NON	S41
42	-1.01	-2.56	114	114	NON	NON	S42	S42
43	00.00	-03.01	123	123	O172	S43	NON	S43
44	00.00	-4.00	124	124	NON	NON	S44	S44
45	0.00	-05.03	125	125	O196	NON	NON	S45
46	0	-06.01	126	126	NON	NON	S46	S46
47	0	-06.59	127	127	167	NON	NON	S47
48	00.23	-8	128	128	NON	NON	S48	S48
49	0.25	-8.59	137	137	AT75	NON	NON	S49
50	0.04	-10.59	146	146	NON	NON	S50	S50
51	0.08	-12.03	147	147	205	NON	NON	S51
52	00.11	-13.01	148	148	NON	NON	S52	S52
53	0.13	-13.45	149	149	C191	NON	NON	S53
54	0.17	-15.02	150	150	NON	NON	S54	S54
55	00.20	-15.58	151	151	168	NON	NON	S55
56	0.22	-16.46	152	152	NON	NON	S56	S56
57	0.25	-18.01	153	153	SN247	NON	NON	S57
58	0.29	-19.01	154	154	NON	NON	S58	S58
59	0.28	-19.59	155	155	AMA-438	NON	NON	S59
60	0.19	-20.59	156	156	NON	NON	S60	S60
61	0.09	-21.58	157	157	MO-078	NON	NON	S61
62	1	-23.05	168	168	NON	NON	S62	S62
63	2.01	-22.59	169	169	M-13	NON	NON	S63
64	3.01	-23	170	170	NON	NON	S64	S64
65	4.04	-22.59	171	171	AMA-104	NON	NON	S65
66	5.02	-22.59	173	173	NON	NON	S66	S66
67	6.02	-22.59	174	174	O197	NON	NON	S67
68	7	-22.59	175	175	NON	NON	S68	S68
69	8.01	-23	176	176	MO-046	NON	NON	S69
70	8.59	-23	177	177	NON	NON	S70	S70
71	10.02	-22.59	178	178	OM-012	NON	NON	S71

72	11	-23	179	179	NON	NON	S72	S72
73	12	-22.59	180	180	AMA-418	NON	NON	S73
74	14.16	-21.57	181	181	GI155	NON	NON	S74
75	15.18	-21.27	182	182	NON	NON	S75	S75
76	16.01	-21.08	183	183	AMA-401	NON	NON	S76
77	18.01	-20.11	184?	184?	AMA-403	NON	NON	S77

Tableau 1 : prélèvements réalisés au TSG

2 Mesure de la salinité

2-a Matériel

Salinomètre (n°04), modèle Guidline Portasal.

2-b Etalon

ETALON DE REFERENCE INTERNATIONALE :

Le matériau de référence qui a été utilisé lors de la campagne PIRATA FR32 était de l'eau de mer standard « IAPSO Standard Seawater » commercialisée par Ocean Scientific International (OSIL). Un seul lot a été utilisé lors de la campagne.

Lot P165 K15 = 0.99985 Salinité = 34.994 Date de péremption = 15 avril 2024

La température de consigne du bain a été fixée à 25°C.

2-c Examen des doublets bouteilles sur la mesure de salinité

Lors de la campagne PIRATA FR32, 53 doublets bouteilles ont été effectués lors des stations CTD (1 doublet par station). Deux stations tests (CTD numéro 1 et 55) ont été également réalisées avec 21 prises d'échantillons (1 par bouteille) à la même profondeur (env. 2000 m).

En tenant compte de toutes les analyses :

Moyenne des écarts = -0.0005 PSU

Médiane des écarts = 0 PSU

Std = 0.0107 PSU

En enlevant les mauvaises analyses: (> 0.01PSU)

Moyenne des écarts = 0.0004 PSU

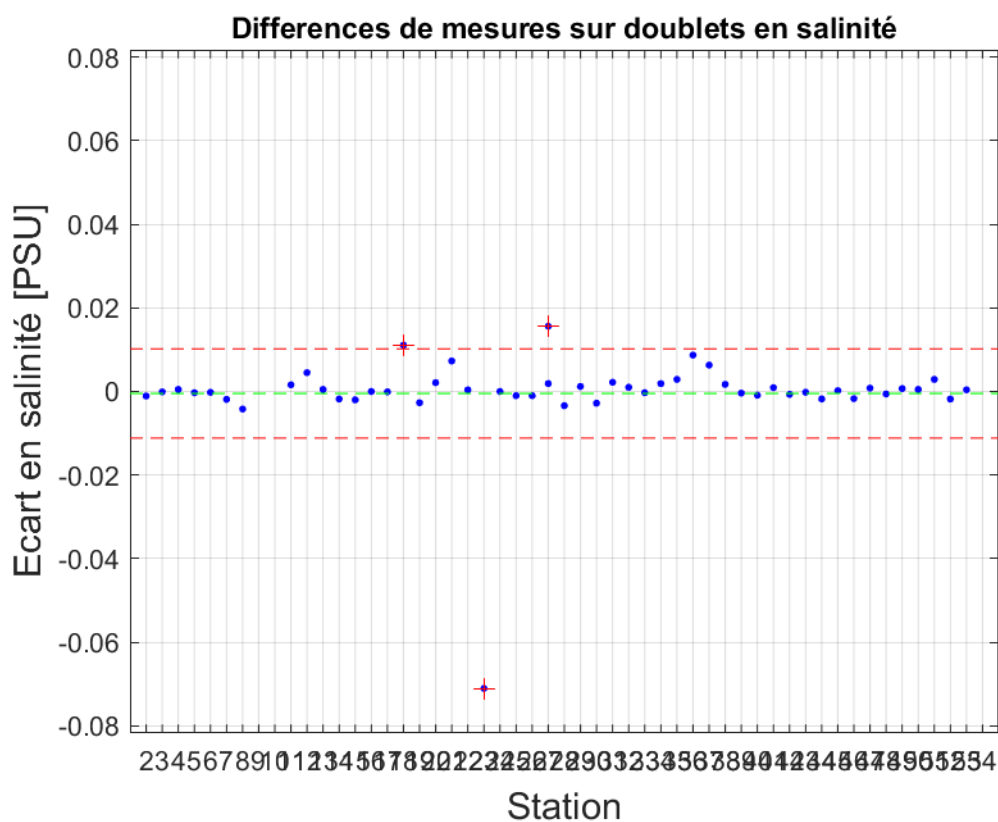
Médiane des écarts = 0 PSU

Std = 0.0025 PSU

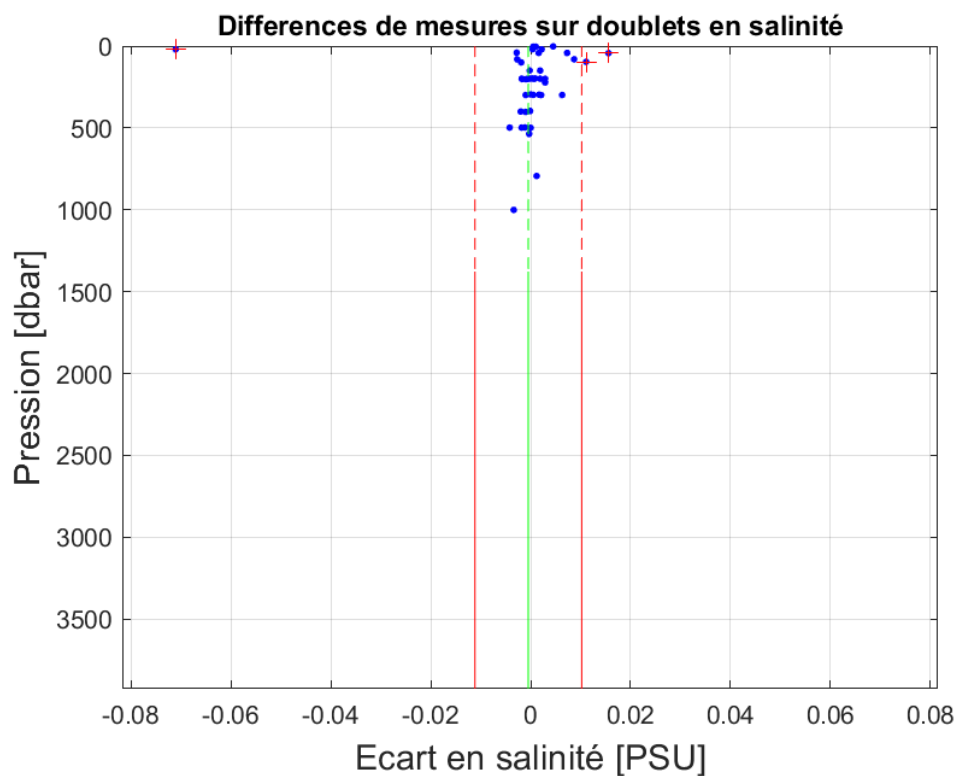
Stations dont les écarts analyses > 0.003PSU:

Station: 8 _ Profondeur: 498 _ Ecart: -0.0042

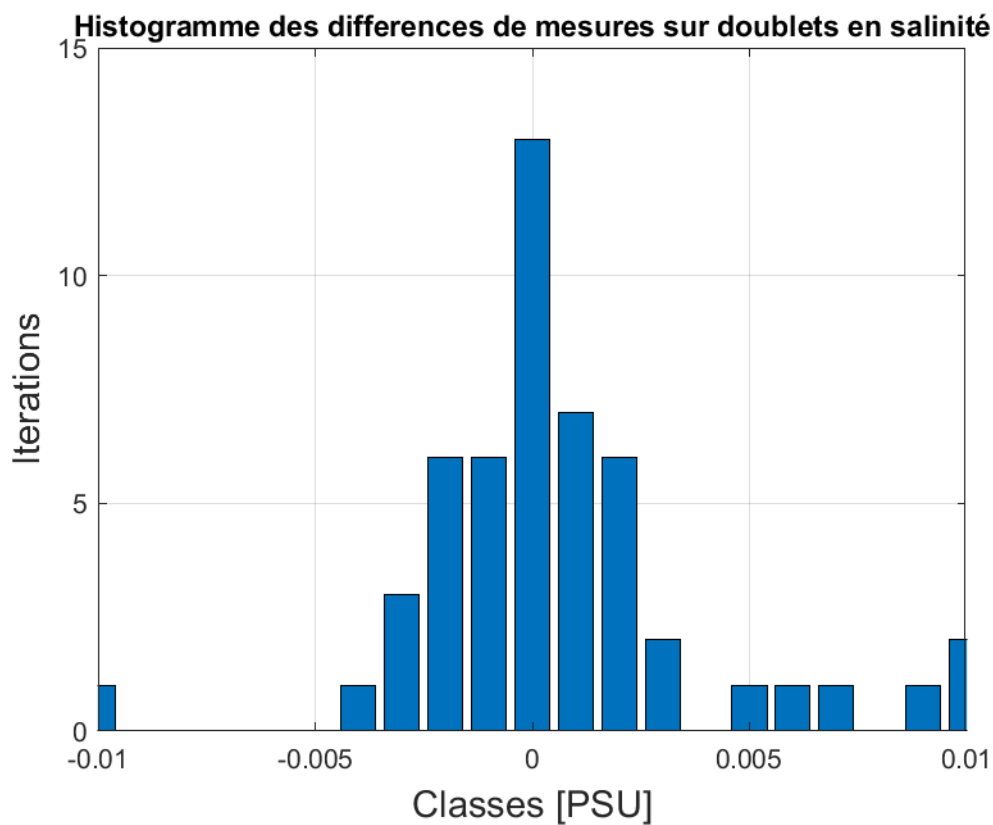
Station: 12 _ Profondeur: 2 _ Ecart: 0.0045
 Station: 18 _ Profondeur: 96 _ Ecart: 0.0111
 Station: 21 _ Profondeur: 42 _ Ecart: 0.0073
 Station: 23 _ Profondeur: 20 _ Ecart: -0.0711
 Station: 27 _ Profondeur: 43 _ Ecart: 0.0156
 Station: 28 _ Profondeur: 1001 _ Ecart: -0.0034
 Station: 36 _ Profondeur: 81 _ Ecart: 0.0087
 Station: 37 _ Profondeur: 299 _ Ecart: 0.0063



Grphe 1 : Ecart des doublets de salinité au cours des stations



Graph 2 : Ecart des doublets de salinité en fonction de la profondeur de prélèvement



Graph 3 : Répartition du nombre des écarts de salinité

3 Mesure de l'Oxygène Dissous

3-a Matériel

Titrimo 848+ n°1, n° série 184 800 102 4107

Unité de burette n°1, n° série 00966643

Agitateur n°1, n° série 180 100 106 2216

Imprimante mégatron n° série B 1194992SN003514

Electrode n°1, n° série 10217666

Micropipette O

Dispensette R1 16G 07510

Dispensette R2 17H98436

Dispensette R3 17H98439

3-b Réactifs

KIO₃ : ref 1.02404.01000, lot 182 404 N

Pesée 3.56668 g dans 5 Litres d'eau distillée, T°C 21.0 °C

Titre Iodate 02.00036E-2 N

Thiosulfate de sodium, ref 1.06516.1000 Merck, lot n° AM 1362216 902

3-c Examen des doublets bouteilles sur la mesure de l'oxygène dissous

Lors de la campagne PIRATA FR32, 53 doublets bouteilles ont été effectués lors des stations CTD (1 doublet par station). Deux stations tests (CTD numéro 1 et 55) ont été également réalisées avec 21 prises d'échantillons (1 par bouteille) à la même profondeur (env. 2000 m).

En tenant compte de toutes les analyses :

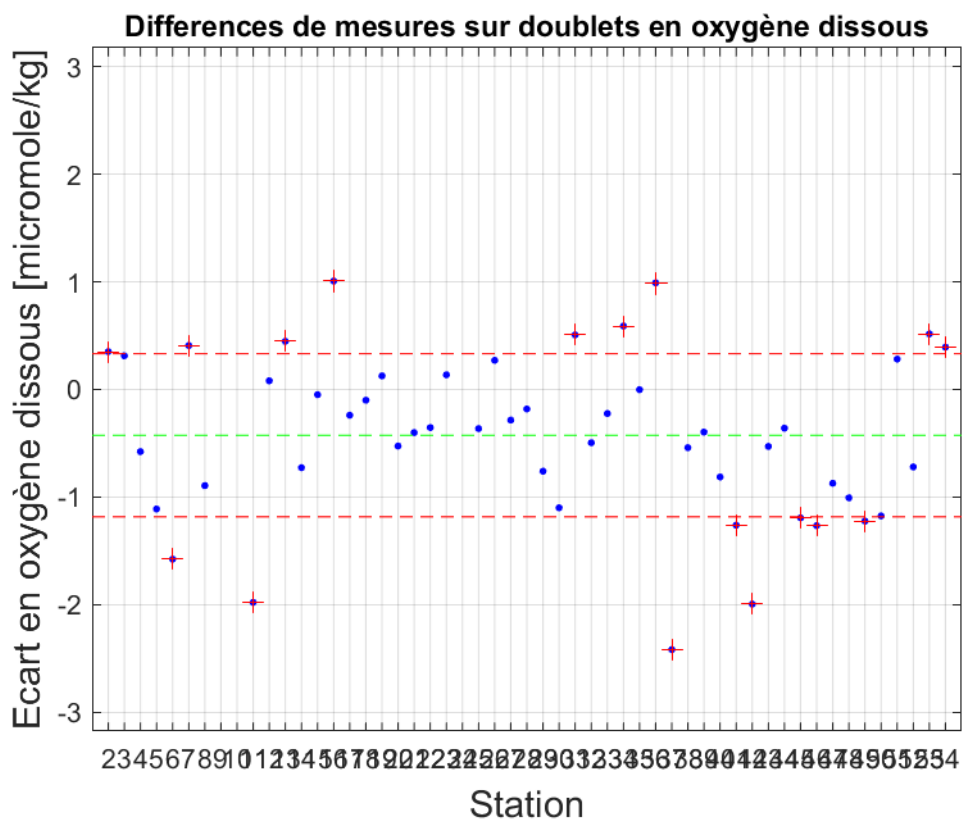
Moyenne = -0.4 micromole/kg

Médiane = -0.4 micromole/Kg

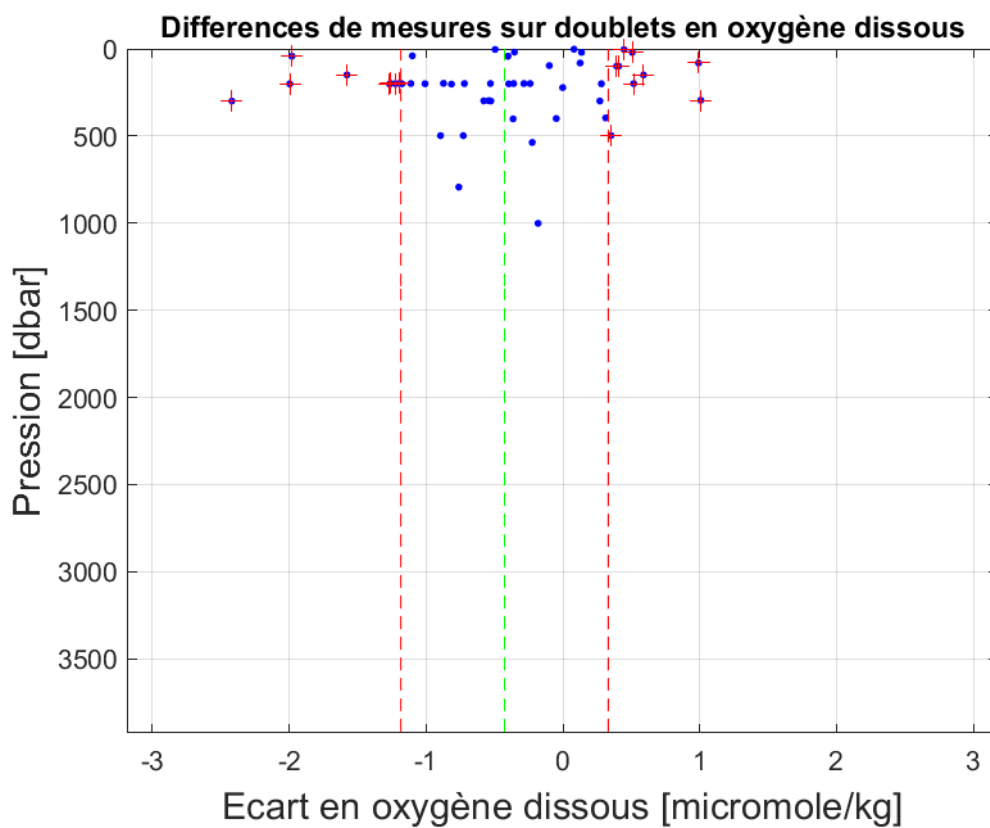
Std = 0.8 micromole/kg

Stations dont les écarts analyses > 2micromole/kg:

Station: 37 _ Profondeur: 299 _ Ecart: -2.4184

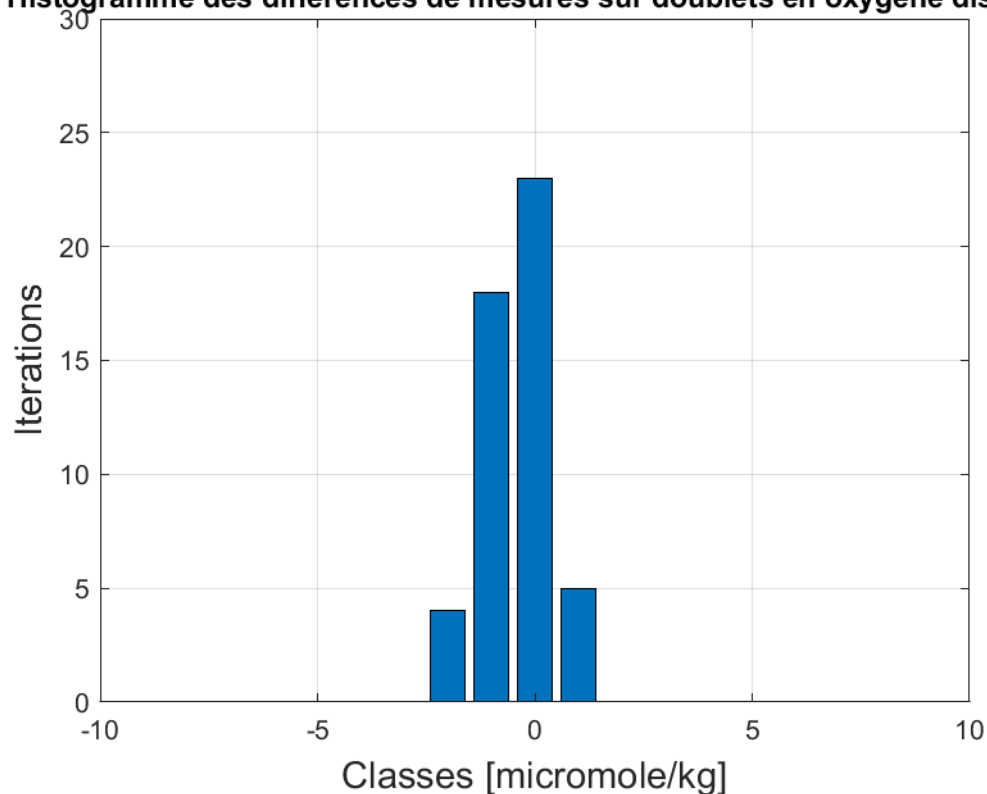


Graph 4 : Ecart des doublets d'oxygène dissous au cours des stations



Graph 5 : Ecart des doublets d'oxygène dissous en fonction de la profondeur de prélèvement

Histogramme des différences de mesures sur doublets en oxygène dissous



Grphe 6 : Répartition du nombre des écarts d'oxygène dissous

4 Analyse du pHt par spectrophotométrie :

Pour la première fois, des mesures de pH marin (total scale pHt) ont été effectuées lors d'une mission PIRATA. Les mesures ont été effectuées suivant les descriptions et protocoles de mesures indiqués dans différentes publications reconnues par la communauté scientifique.

Ci-dessous liste non exhaustive mais des principales publications :

Byrne.H., 1993. Spectrophotometric seawater pH measurements : total hydrogen ion concentration scale calibration of m-cresol purple and at-sea results. Deep-SeaResearch, Vol.40, No10, pp2215-2129.

Dickson A.G., 2009. Determination of pH of seawater using the indicator dye m-cresol purple. Sop 6b – spectrophotometric pH.

Liu X., Patsavas M., C. and Byrne R.H., 2011. Purification and characterization of meta-cresol purple for spectrophotometric seawater pH measurements. Environ.Sci.Technol., 2011, 45(11), pp4862–4868.

4-a Matériel et réactifs :

Nous avons utilisé :

- un spectrophotomètre Shimadzu 1900i pour les lectures
- un bain cryostat Julabo CORIO CO réglé à 25°C (thermalisation des cellules)
- un porte cellule pour cellule cylindrique de 10 cm équipé d'un peltier (Quantum Northwest)

- un contrôleur de température et une sonde de température PT100 (Quantum Northwest)
- 16 cellules cylindriques de 10 cm en verre optique et quartz

Voir installation, annexe n°3

Nous avons utilisé comme indicateur coloré du m-crésol purple de concentration = 2mM. Cet indicateur a été préparé avant campagne au laboratoire (protocole « mesure du pH par spectrophotométrie », Cariou et al). Il a été fourni par le laboratoire de chimie marine de l' UMS de l'IUEM, Brest.

444 échantillons ont été analysés au cours des 55 stations hydrologiques. Les premiers résultats obtenus sont présentés sur les figures ci-dessous

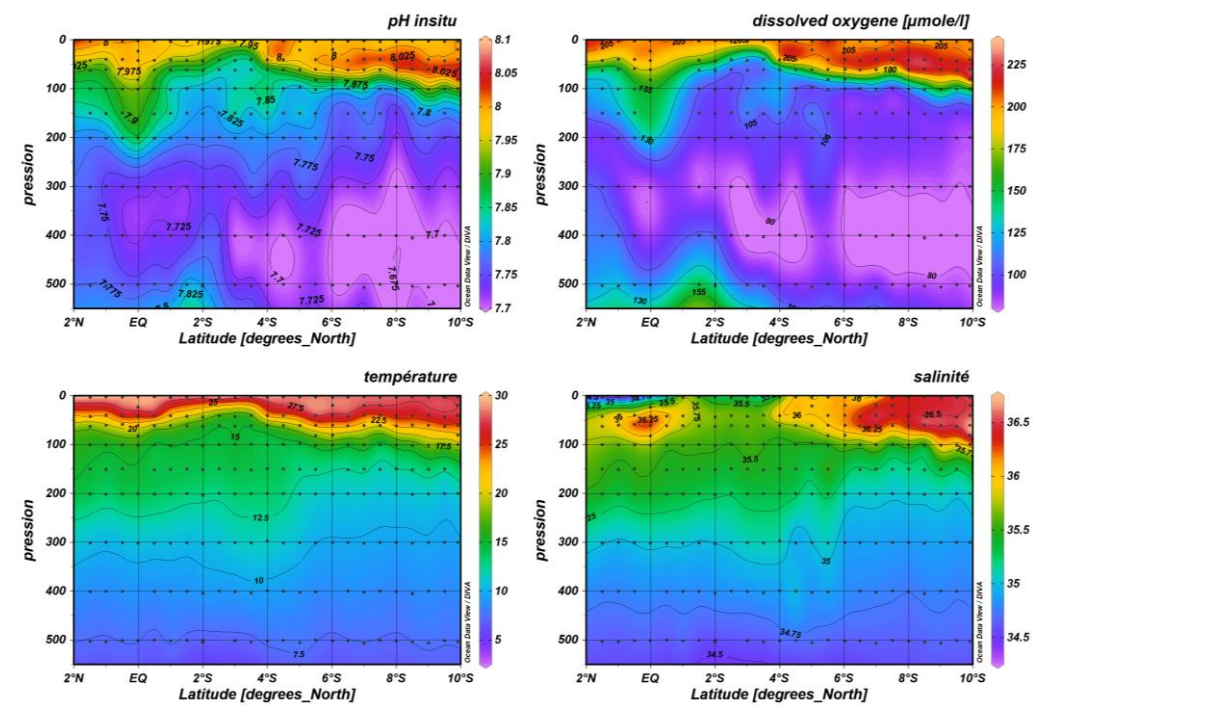


Figure n° 1 : section 10 W, coupe de pHT in situ, oxygène dissous, température et salinité.

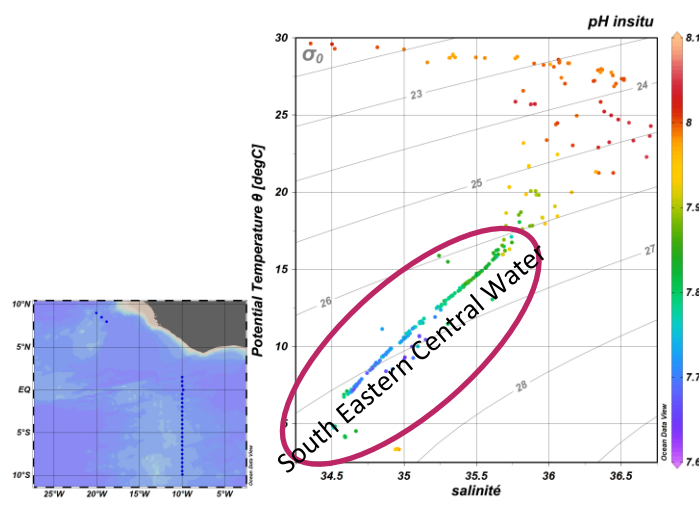


Figure n° 2 : section 10 W, diagramme isopicnal du pHT in situ

Pour les calculs du pHT in situ, les calculs ont été effectués en fixant la valeur d'alcalinité à 2300 $\mu\text{mole/kg}$. (Les concentrations en phosphates et silicates seront intégrés ultérieurement).

Des profils CTD et des mesures de pH ont également été réalisés à proximité d'un profileur argo bgc afin de comparer les données laboratoires de celles obtenues par le capteur du profileur.

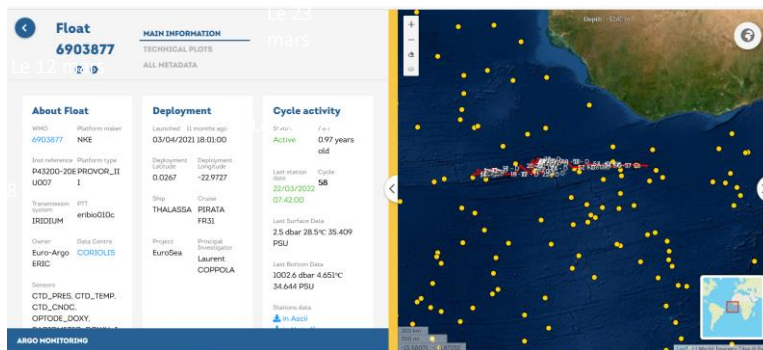


Figure n°3 : zone de déploiement du profileur argo 6903877

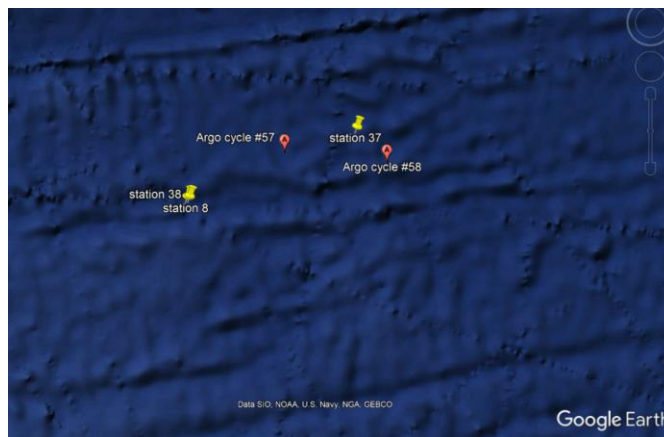
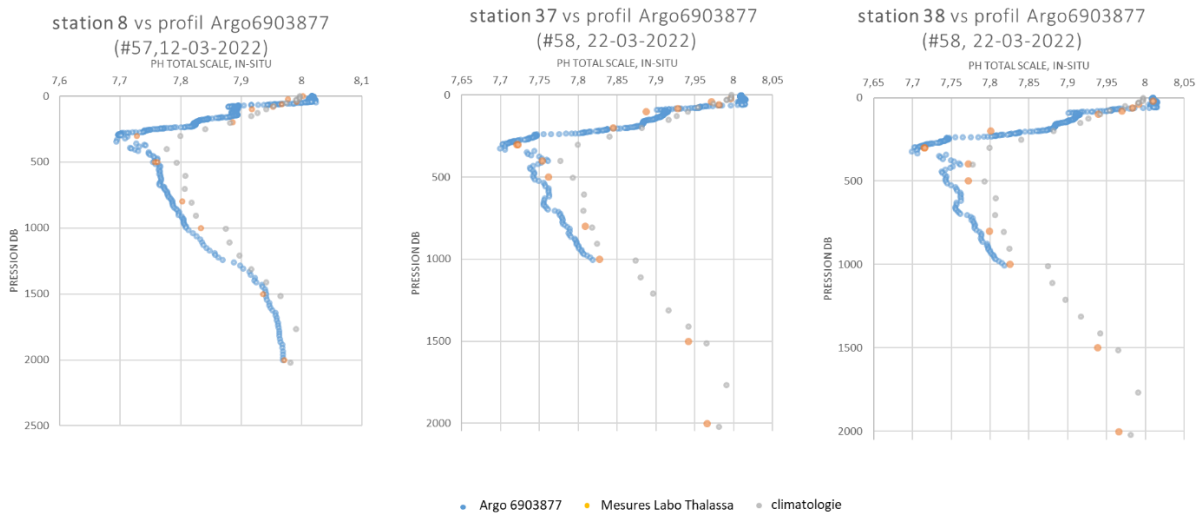


Figure n°4 : profils CTD et position du profileur argo



Graphes n°7 : comparaison des mesures laboratoire/données argo et calculs d'après les climatologies

Des tests de justesse de mesures ont été réalisés sur des flacons produits par le LNE. Ces flacons doivent servir de standards types CRM (certified reference materiel) pour la mesure du pHt. Les échantillons ont une valeur pH = 8.101, pour une salinité de 35 à une température de mesure de 25°C.

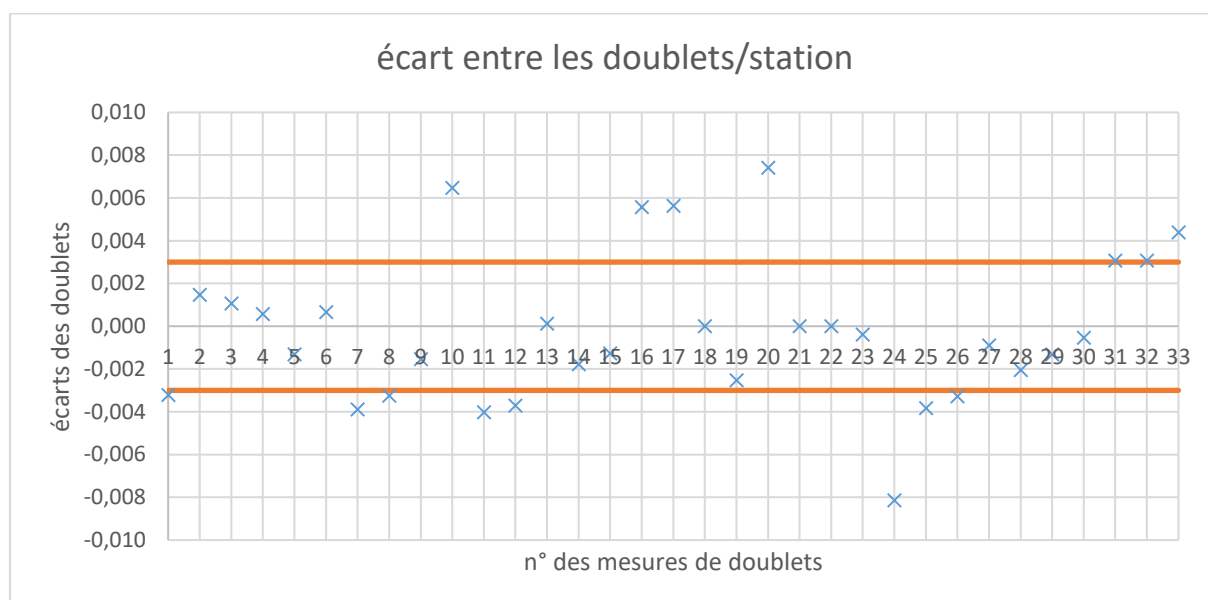
Au cours de la mission PIRATA FR32, nous avons analysé régulièrement ces standards pour obtenir les résultats suivants :

	LNE_18	LNE_20	LNE_23	LNE_29	LNE_25	LNE_27	LNE_31	LNE_34	LNE_36	LNE_40	LNE_38	LNE_8	LNE_6	LNE_47	LNE_42	LNE_45	LNE_49	LNE_51
valeurs moyennes	8,068	8,071	8,060	8,072	8,070	8,068	8,081	8,073	8,081	8,087	8,078	8,059	8,072	8,075	8,069	8,067	8,080	8,087
écarts types	0,007	0,001	0,000	0,004	0,003	0,013	0,006	0,009	xxxx	0,005	0,002	xxxx	0,009	0,000	0,002	0,003	0,003	xxxx

Tableau n° 2: valeurs des mesures de pHt des standards fournis par le LNE

La moyenne de l'ensemble de ces mesures est de 8.072+/0.008 soit une différence de 0.029 unité de pH inférieure. Pour l'instant, il n'y a pas d'explications pour cette différence.

Des doublets de prélèvements ont également été réalisés tout au long des CTD de la mission PIRATA FR32. Il y a eu 33 tests de doublet pendant cette mission. Nous n'avons pas réalisé ces doublets lors du cycle de 48h et autour de Ste Hélène.



Graphique n°9 : Ecart des doublets de pH au cours des stations

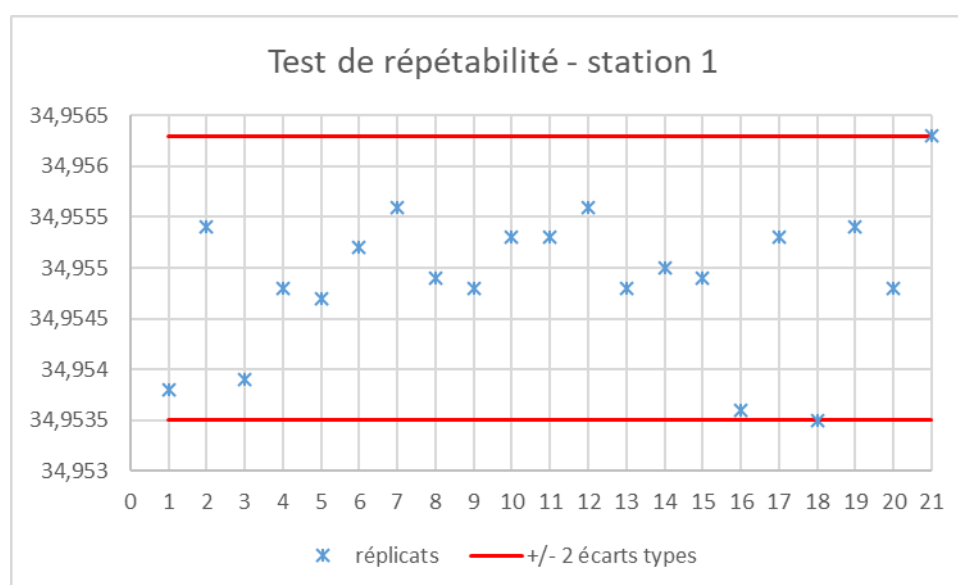
L'écart moyen entre les doublets est de 0.0026 et donc dans les prescriptions fournis par la littérature (0.003).

5 Examen des stations tests

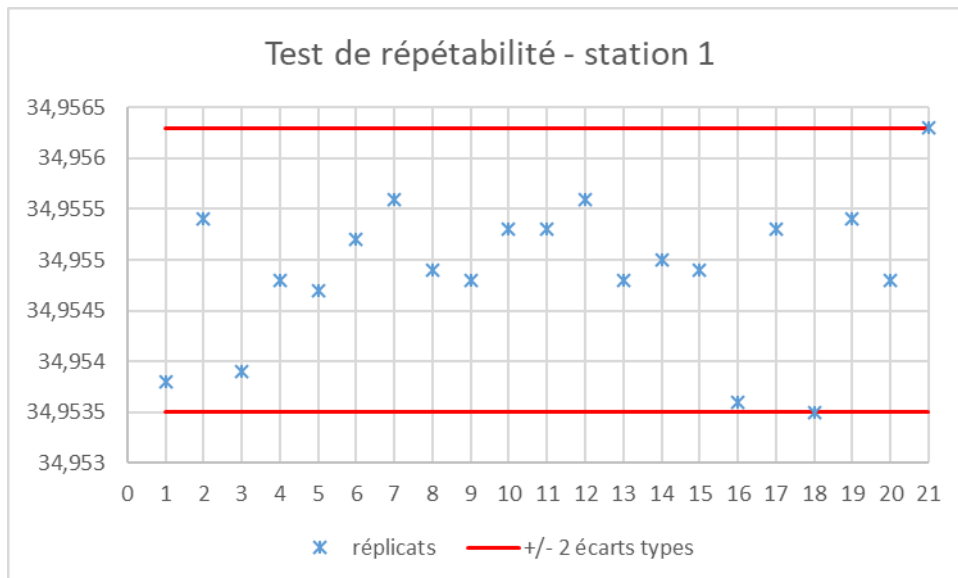
Lors de la campagne PIRATA FR32, deux stations tests ont été réalisées à 2000m

	Station 01		
	2000 Mètres		
	SALINITE	OXYGENE	pH @ 25°C
Nombre de niveaux	21	21	16
Moyenne	34,9549		7.712
Ecart type	0.0007		0.003

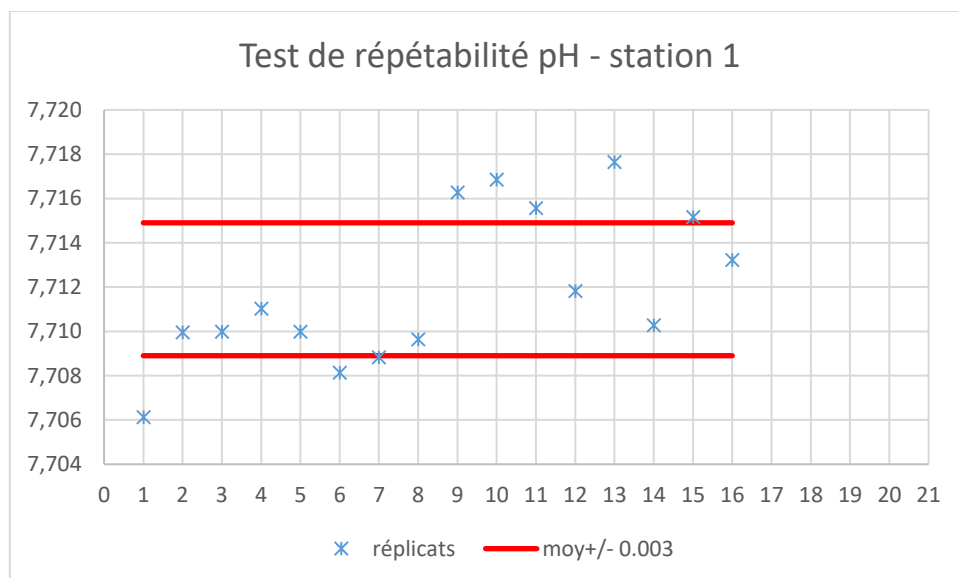
Tableau 3 : synthèse des résultats sur la station test 1



Graph 10 : carte de contrôle sur la mesure de l'oxygène (station test 1)



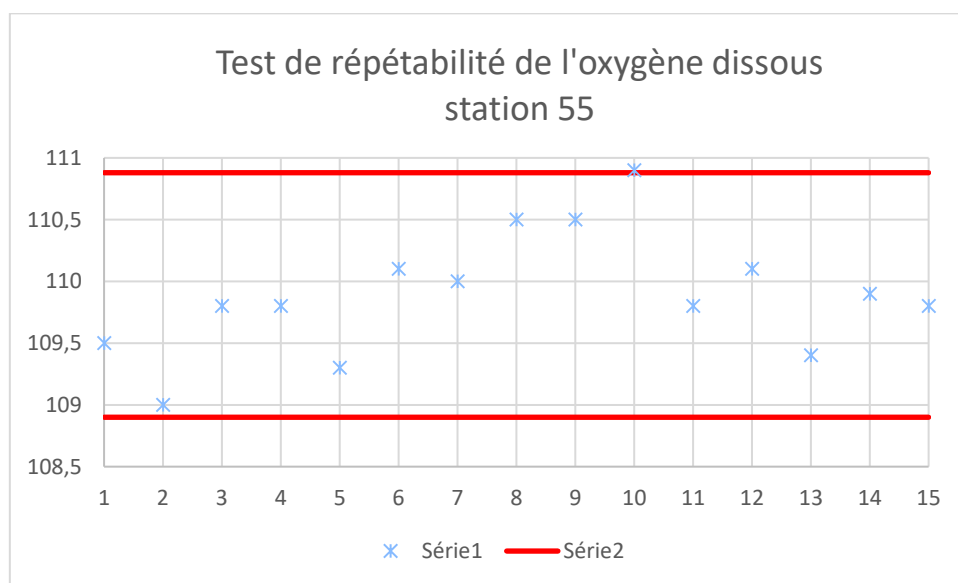
Graphe 11 : carte de contrôle sur la mesure de la salinité (station test 1)



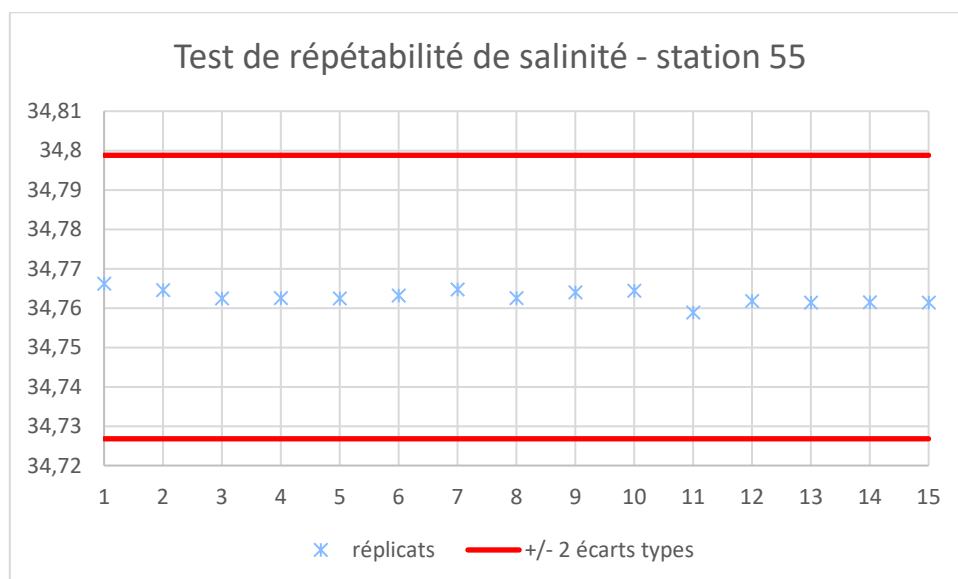
Graphe 12 : carte de contrôle sur la mesure du pH (station test 1)

	Station 55		
	2000 Mètres		
	SALINITE	OXYGENE	pH
Nombre de niveaux	15	15	15
Moyenne	34,7628	109.89	7.551
Ecart type	0.0018	0.49	0.0023

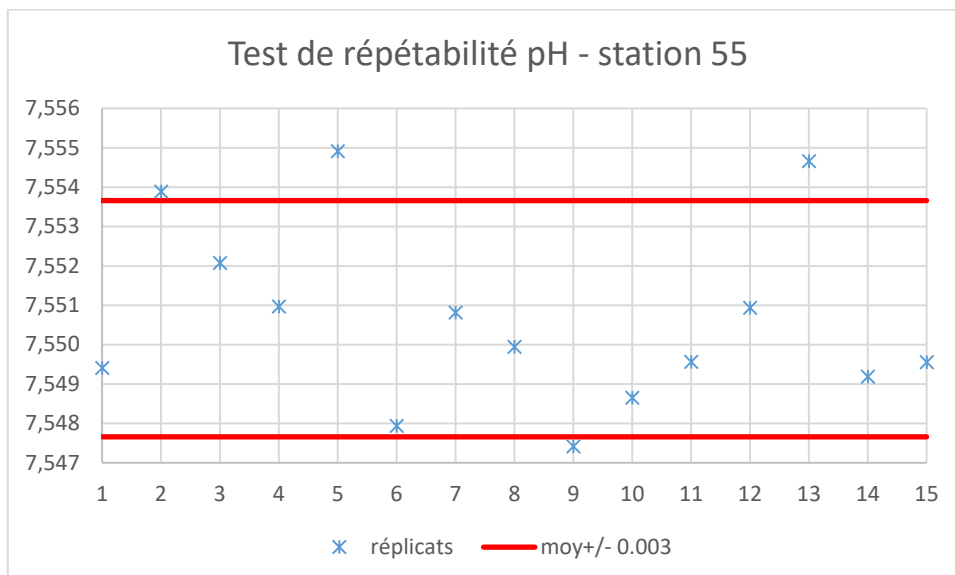
Tableau 4 : synthèse des résultats sur la station test 55



Graph 12 : carte de contrôle sur la mesure de l'oxygène (station test 55)



Graph 13 : carte de contrôle sur la mesure de la salinité (station test 55)



Graph 14 : carte de contrôle sur la mesure du pH (station test 55)

II - Déroulement des opérations réalisées à la fin de la mission

Samedi et dimanche 2-3 avril:

Rinçage de la chaîne d'analyse d'oxygène et séchage

Mise en caisse des postes de filtration et de pasteurisation.

Lundi 4 avril

Analyses de la salinité des derniers échantillons de surface TGS et de la dernière station puis arrêt des salinomètres

Arrêt de l'étuve et mis en caisse après refroidissement.

Mardi 5 avril

Arrivée à Las palmas en fin de journée.

Sandrine Hillion et Thierry Cariou

Annexe 1 : Les postes de filtration, réactifs Oxygène et de pasteurisation à bord du N/O LE THALASSA



Image 1 : Poste réactifs oxygène - laboratoire humide – tribord – pont C



Image 2 : Poste de filtration pigments et POM - laboratoire humide – tribord – pont C

Annexe 2 : Le poste d'analyse d'oxygène à bord du N/O LE THALASSA

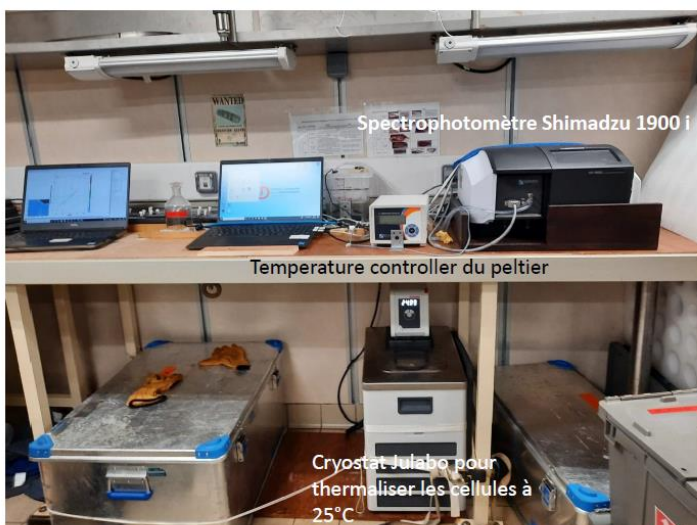


Image 3 : Tirateur Metrohm – laboratoire biologie



Image 4 : portoirs flacons analyse d'oxygène dissous - laboratoire biologie)

Annexe 3 : Le poste d'analyse du pH à bord du N/O LE THALASSA



Spectrophotomètre Shimadzu 1900 i

Temperature controller du peltier

Cryostat Julabo pour thermaliser les cellules à 25°C



Cellule cylindrique 10 cm



Porte-cuve avec peltier

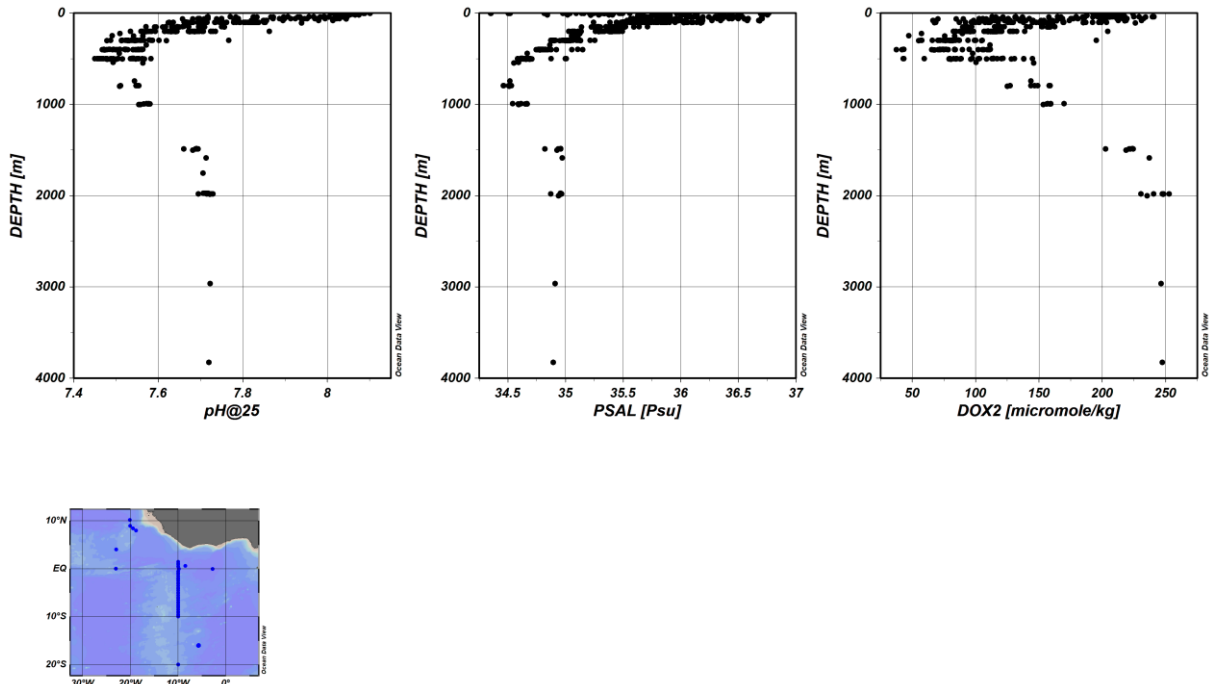
Image 5 : poste d'analyse du pH, labo biologie

Annexe 4 : Le poste d'analyse de salinité à bord du N/O LE THALASSA



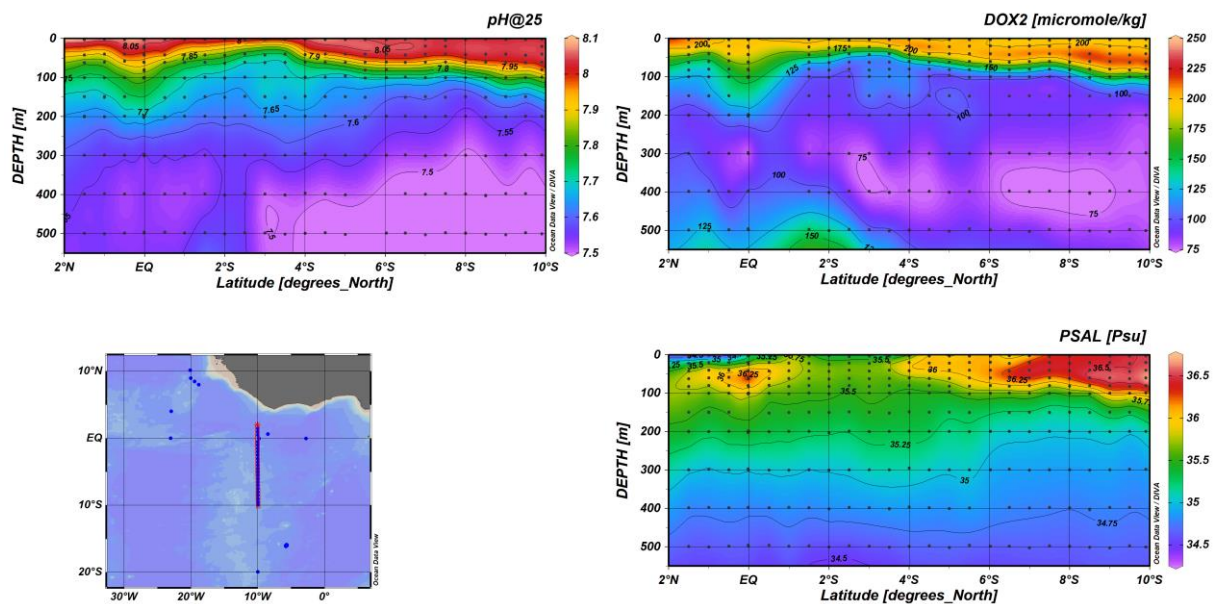
Image 6 : Salinomètre Portasal – bâbord – pont C

Annexe 5 : Représentations graphiques des mesures de salinité, d'oxygène dissous et de pH(@25°C).



Graphes 15, 16 et 17 : ensemble des mesures de salinité, d'oxygène dissous et de pH (@25°C) réalisées lors de Pirata FR32

Annexe 6 : Représentations graphiques des sections 10W (mesures de salinité, d'oxygène dissous et pH).



Figures 5 : Section 10 W, mesures de salinité, d'oxygène dissous et de pH (@25°C)