



Fiche_CR_UtilisationP
RODUITSCHIMIQUESE

Campagne PIRATA FR33

Rapport de fin de mission

du 4 mars 9 avril 2023

Brest / Mindelo

Sandrine HILLION – Thierry Cariou

Table des matières

1 – Déroulement des opérations réalisées à bord sous la responsabilité du laboratoire de chimie marine de l'US IMAGO Brest (LAMA).....	3
1-a Résumé des opérations effectuées lors de la campagne :.....	3
2 Mesure de la salinité	3
2-a Matériel	3
2-b Etalon	3
2-c Examen des doublets bouteilles sur la mesure de salinité.....	4
2-d Station test, mesure de la salinité.....	6
3 Mesure de l'Oxygène Dissous.....	7
3-a Matériel	7
3-b Réactifs.....	7
3-c Examen des doublets bouteilles sur la mesure de l'oxygène dissous.....	7
3-d Station test, mesure de l'oxygène dissous.....	9
4- Analyse du pHt par spectrophotométrie :.....	10
4-a Matériel et réactifs :.....	10
5- analyse de l'alcalinité totale de l'eau de mer.....	13
II - Déroulement des opérations réalisées à la fin de la mission.....	14
III - Annexes	15

Récapitulatif des opérations effectuées

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).

Dimanche 5 mars 2023: appareillage

Samedi 8 avril : arrivée port de Mindelo

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

54 stations CTD ont été réalisées. Les prélèvements et analyses pour l'oxygène dissous, la salinité et le pHt ont été effectués à bord. Des mesures d'alcalinité ont également été réalisées sur quelques stations le permettant. Lors de la campagne PIRATA FR33, tous les échantillons de pigments phytoplanctoniques ont été filtrés sur 1 litre d'eau, les prélèvements de POM sur 2 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.

73 prélèvements de surface réalisés sur le thermosalinographe (abréviation = TSG) ont été également assurés par les quarts CTD. (voir annexe 5)

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 FR33 était de l'eau de mer standard « IAPSO Standard Seawater » commercialisée par Ocean Scientific International (OSIL). Les lots utilisés lors de la campagne :

Lot P164 K15 = 0.99985 Salinité = 34.994 Date de péremption = 23 mars 2023

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

La température de consigne du bain a été fixée à 24°C.

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

Lors de la campagne PIRATA FR33, 53 doublets bouteilles ont été effectués lors des stations CTD (1 doublet par station).

En tenant compte de toutes les analyses :

Mean = -0.0003 PSU

Median = -0.0001 PSU

Std = 0.0056 PSU

En enlevant les mauvaises analyses: (> 0.003PSU)

Mean = -0.0003 PSU

Median = -0.0001 PSU

Std = 0.0056 PSU

Stations dont les écarts analyses > 0.003PSU:

Station: 15 _ Profondeur: 50 _ Ecart: 0.018402

Station: 16 _ Profondeur: 40 _ Ecart: -0.0044022

Station: 17 _ Profondeur: 20 _ Ecart: -0.012402

Station: 18 _ Profondeur: 2 _ Ecart: -0.0086975

Station: 25 _ Profondeur: 99 _ Ecart: -0.013302

Station: 27 _ Profondeur: 60 _ Ecart: -0.014797

Station: 29 _ Profondeur: 178 _ Ecart: -0.010101

Station: 29 _ Profondeur: 178 _ Ecart: 0.009201

Station: 29 _ Profondeur: 179 _ Ecart: -0.0040016

Station: 32 _ Profondeur: 289 _ Ecart: -0.0032005

Station: 33 _ Profondeur: 100 _ Ecart: 0.012199

Station: 34 _ Profondeur: 152 _ Ecart: 0.0056

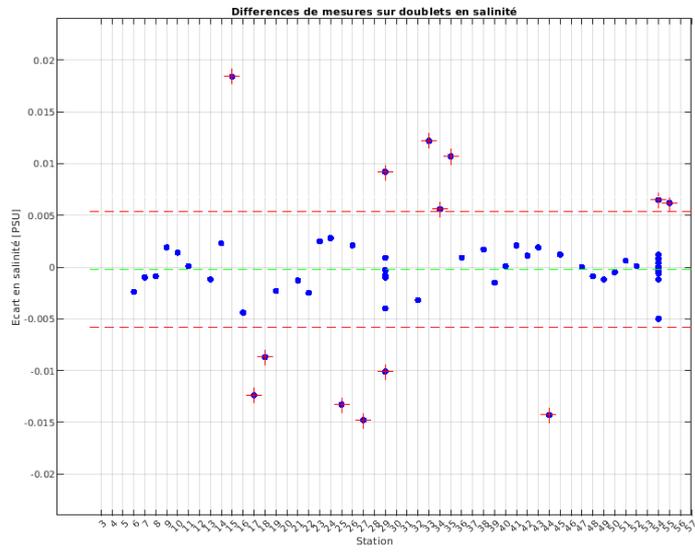
Station: 35 _ Profondeur: 99 _ Ecart: 0.0107

Station: 44 _ Profondeur: 202 _ Ecart: -0.014301

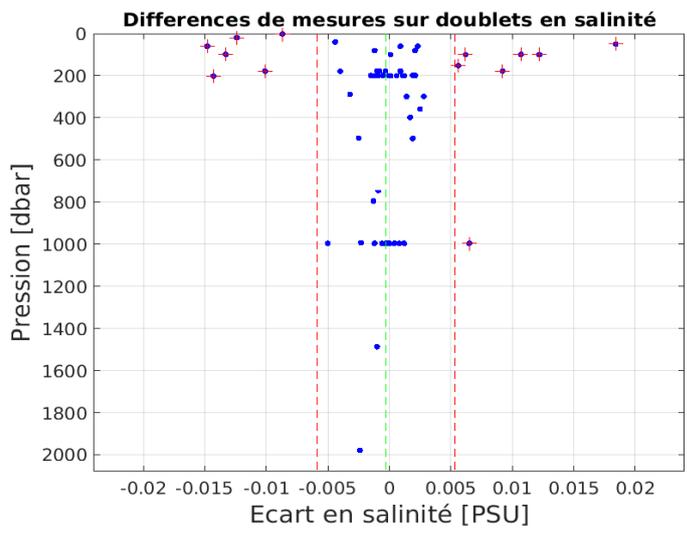
Station: 54 _ Profondeur: 996 _ Ecart: -0.0050011

Station: 54 _ Profondeur: 996 _ Ecart: 0.0065002

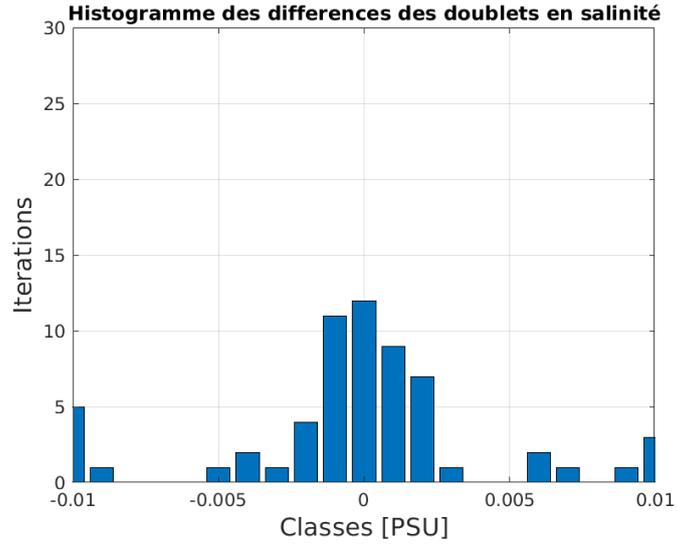
Station: 55 _ Profondeur: 100 _ Ecart: 0.0061989



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



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



Graphe 3 : Répartition du nombre des écarts de salinité

2-d Station test, mesure de la salinité

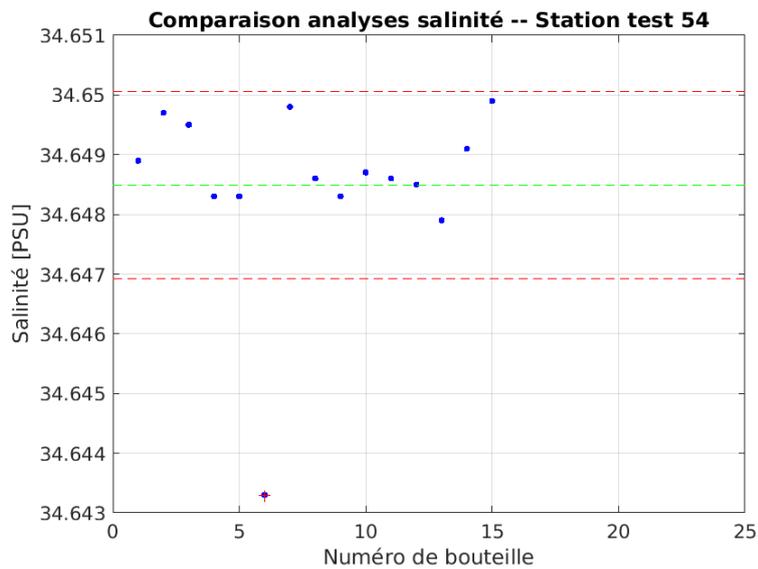
Statistic Station 54

Mean: 34.6485 PSU

Median: 34.6486 PSU

Std: 0.0016 PSU

Rms: NaN PSU



Graphe 4 : valeurs de la salinité de la station test.

3 Mesure de l'Oxygène Dissous

3-a Matériel

Titrimètre 848+ n°3 n° série 184 800 101

Unité de burette n°3, n° série 00982787

Agitateur n°3, n° série 180 100 104 93 02

Imprimante n° 4 mégatron D-330 29706/001 1346

Electrode n°4, n° série 00547971

Micropipette L L23184D

Dispensette R1 16G 07510

Dispensette R2 17H98436

Dispensette R3 17H98439

3-b Réactifs

KIO₃ : ref 1.02404.01000, lot 182 404 N

Pesée 3.56622 g dans 5 Litres d'eau distillée, T°C 20.4 °C

Titre Iodate 02.0000581E-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 FR33, 53 doublets bouteilles ont été effectués lors des stations CTD (1 doublet par station). Une station test (CTD numéro 54) a été également réalisée avec 15 prises d'échantillons (1 par bouteille) à la même profondeur (env. 1000 m).

En tenant compte de toutes les analyses :

Mean =0.4 micromole/kg

Median =-0.1 micromole/kg

Std =4.4 micromole/kg

Stations dont les écarts analyses > 2micromole/kg:

Station: 12 _ Profondeur: 40 _ Ecart: 31.69

Station: 16 _ Profondeur: 40 _ Ecart: -3.03

Station: 33 _ Profondeur: 100 _ Ecart: 2.67

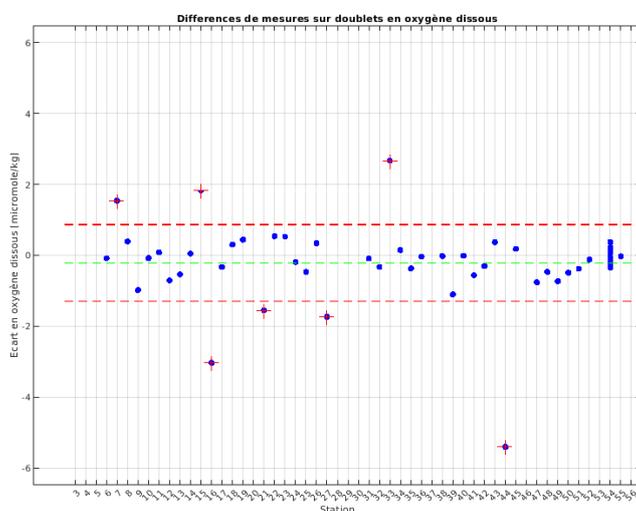
Station: 44 _ Profondeur: 202 _ Ecart: -5.4

En enlevant les mauvaises analyses >2micromole/kg:

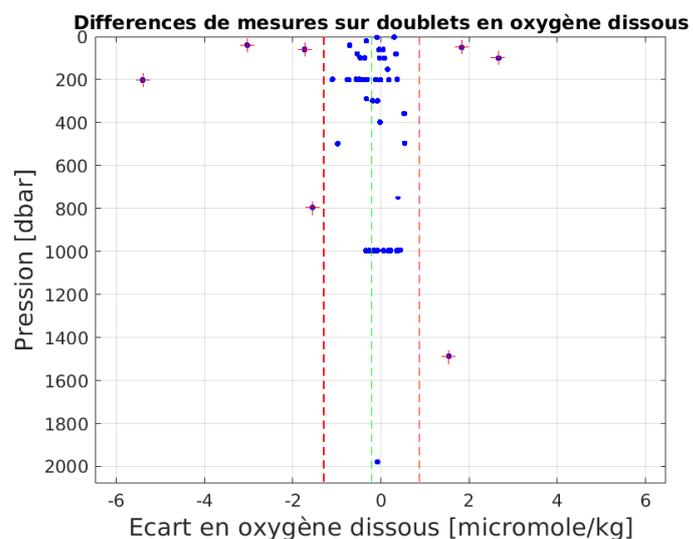
Mean =-0.2 micromole/kg

Median =-0.1 micromole/kg

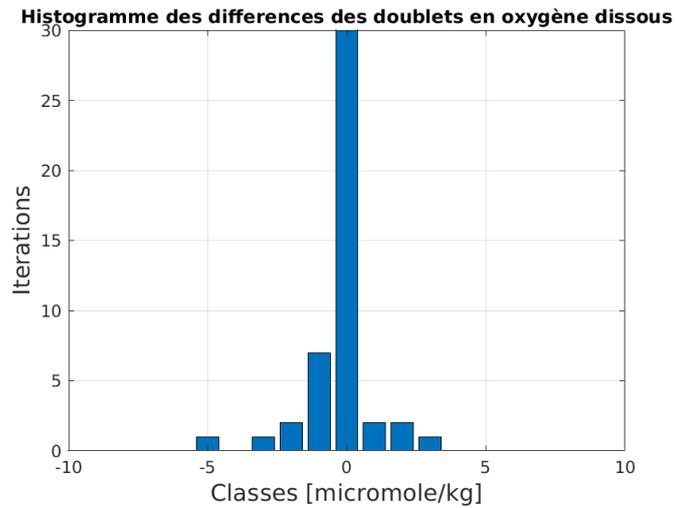
Std =1.1 micromole/kg



Graphe 5 : Ecart des doublets d'oxygène dissous au cours des stations



Graphe 6 : Ecart des doublets d'oxygène dissous en fonction de la profondeur de prélèvement



Graph 7 : Répartition du nombre des écarts d’oxygène dissous

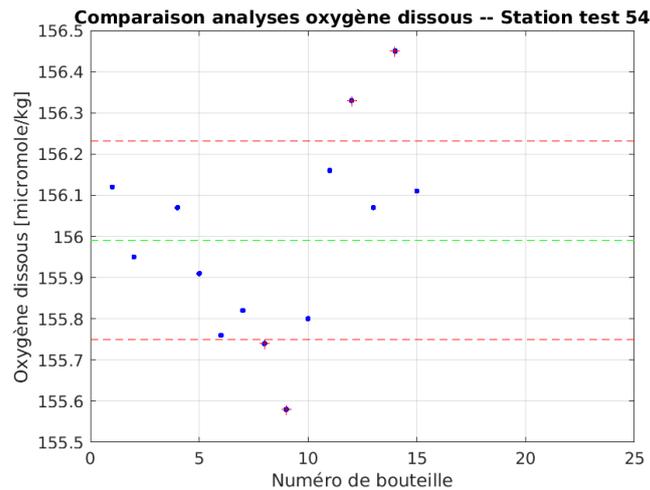
3-d Station test, mesure de l’oxygène dissous

Statistic Station 54

Mean: 156 micromole/kg

Median: 156 micromole/kg

Std: 0.2 micromole/kg



Graph 8 : valeurs de l’oxygène dissous de la station test.

4- Analyse du pHt par spectrophotométrie :

Pour la seconde fois, des mesures de pH marin (total scale pHt) ont été effectuées lors de la mission PIRATA FR33. 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)
- 15 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). Le crésol a été fourni pour l'University of South Florida et a été dilué pour arriver à la concentration de 2mM.

407 échantillons ont été analysés au cours des 57 stations hydrologiques. Les premiers résultats obtenus sont présentés sur les figures ci-dessous

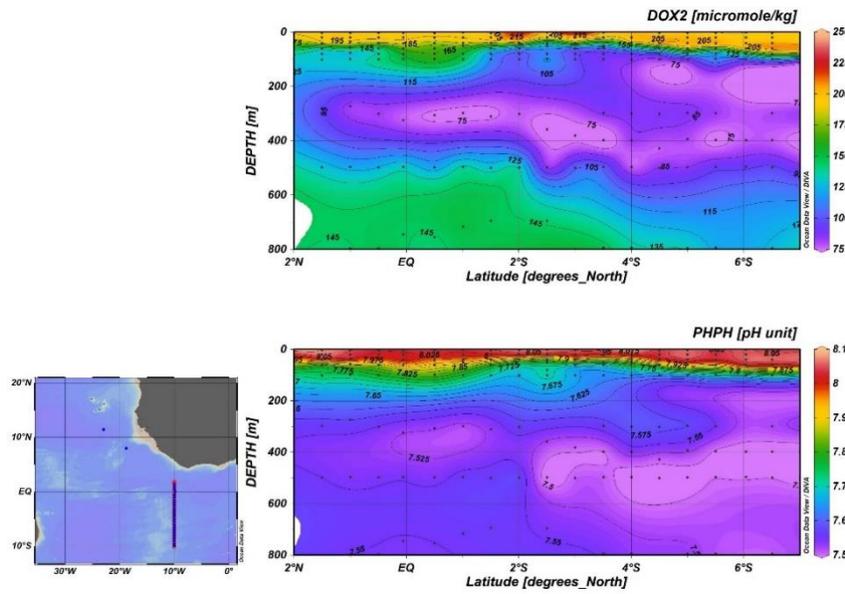


Figure n° 1 : section 10 W, coupe de pHt in situ, oxygène dissous.

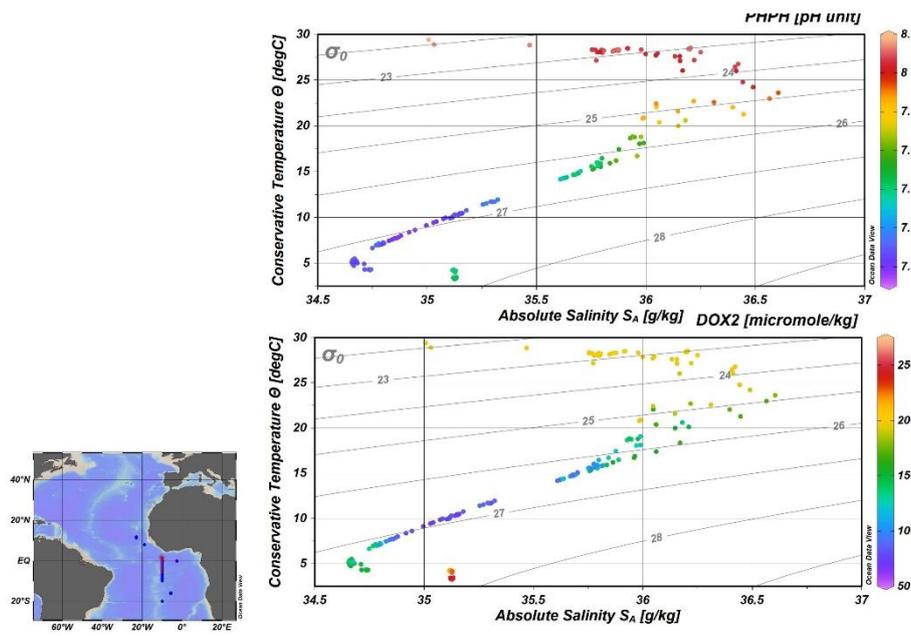


Figure n° 2 : section 10 W, diagramme isopical du pHt (@25°C) et D.O

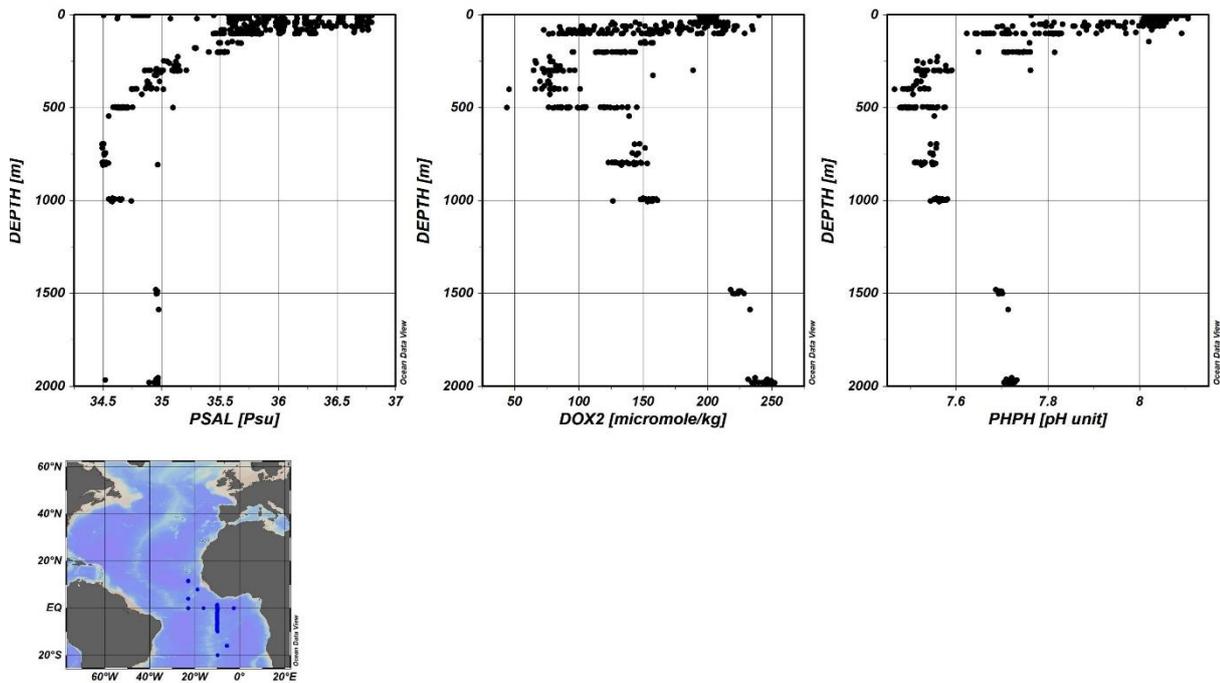


Figure n° 3 : ensemble des mesures discrètes en pHt, DO et salinité, PIRATA FR33

Des tests de justesse de mesures ont été réalisés sur des flacons produits par le laboratoire d'A. Dickson. Ces flacons doivent servir de standards types CRM (certified reference materiel) pour la mesure du pHt. Les échantillons ont une valeur pH = 8.094, pour une salinité de 35 à une température de mesure de 25°C.

Au cours de la mission PIRATA FR33, nous avons analysé régulièrement ces standards pour obtenir les résultats suivants : valeur moyenne de 8.076 +/- 0.004.

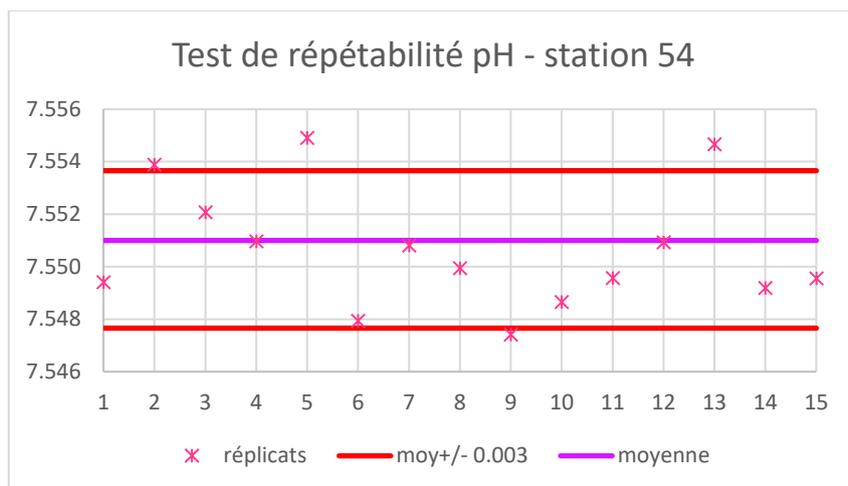
Des tests seront réalisés à terre pour comprendre l'écart obtenu par rapport à la valeur attendue.

A noter que ces flacons étaient assez anciens.

Des doublets de prélèvements ont également été réalisés tout au long des CTD de la mission PIRATA FR33. Il y a eu 20 tests de doublet pendant cette mission. Nous n'avons pas réalisé ces doublets lors du cycle de 48h et autour de Ste Hélène.

L'écart moyen entre les doublets est de 0.002 et donc dans les prescriptions fournies par la littérature (0.003).

Les valeurs obtenues lors de la station test #54 sont fournies sur le graphe ci-dessous.



Graph 9 : valeurs du pH de la station test.

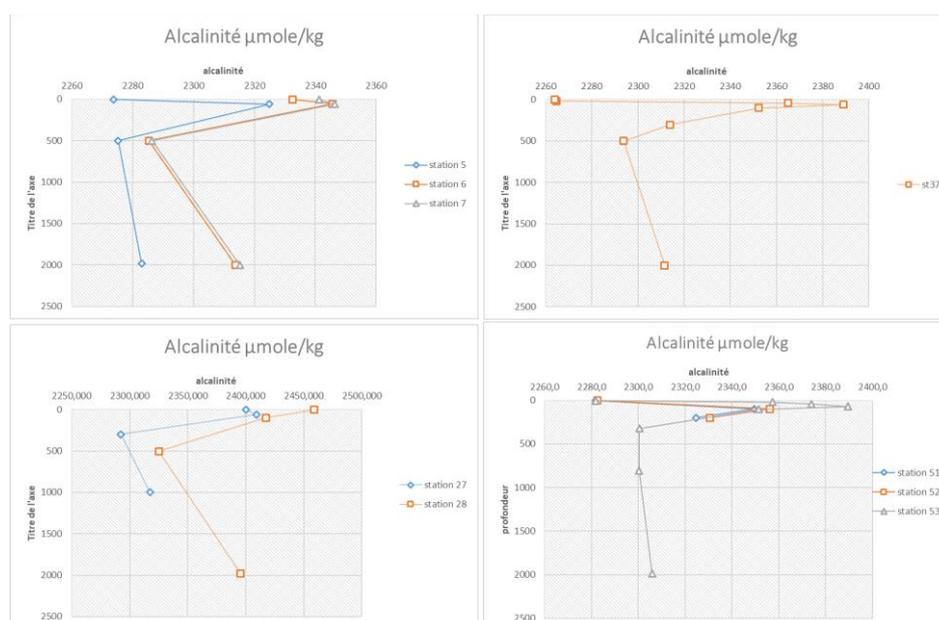
La valeur moyenne est de 7.551 avec un écart type de 0.002.

5- analyse de l'alcalinité totale de l'eau de mer.

Des mesures de l'alcalinité totale par potentiométrie ont été effectuées lors de la mission. Les analyses ont été réalisées suivant le protocole SOP3b, « Determination of total alkalinity in sea water using an open-cell titration ». La durée d'analyse par échantillon est de l'ordre de 10 minutes ce qui ne nous a pas permis de réaliser les analyses sur l'ensemble des échantillons. Chaque échantillon était analysé 2 ou 3 fois afin d'obtenir une valeur la plus juste possible.

Nous avons utilisé un titrateur 888 Metrohm piloté par le logiciel OMNIS. La température des échantillons était maintenue à 25°C par un bain cryostat et une cellule d'analyse thermalisée.

58 échantillons ont été analysés sur les stations # 3,4,5,6,7,27,28,37,51,52,53.



Graphes 10 : représentations de quelques profils réalisés pendant PIRATA FR33

Le protocole demande à être amélioré pour pouvoir réaliser ces analyses en routine lors de prochaines missions.

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

Samedi et dimanche 8-9 avril:

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

Mise en caisse des postes de filtration et de pasteurisation.

Samedi 8 avril

Analyses de la salinité des derniers échantillons de surface TGS et de la dernière station puis arrêt du salinomètre.

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

Samedi 8 avril

Arrivée au port de Mindelo à 16h.

Sandrine Hillion et Thierry Cariou

III - Annexes

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



Image 1 : 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 2 : Tirateur Metrohm – laboratoire biologie



Image 3 : portoirs flacons analyse d'oxygène dissous - laboratoire biologie

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



Image 4 : poste d'analyse du pH, labo biologie

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



Image 5 : Salinomètre Portasal – bâbord – pont C

Annexe 5 : Tableau des prélèvements de surface

	Date Début	Latitude Début	Longitude Début	N° C13/DIC	N° O18	N° CO2 (DIC/TA)	N° POM	N° Pigment	N° Sels Nut.	N° SSS
1	05/03/2023	15°57	24°38,8	1	1	NON	NON	SURF1	SURF1	I01
2	05/03/2023	14°58	24°14	2	2	TOU05	FR33 SURF2	NON	SURF2	I02
3	06/03/2023	13°57,4	23°47,1	3	3	NON	NON	SURF3	SURF3	I03
4	06/03/2023	12°58,9	23°24,6	4	4	TOU22	FR33 SURF4	NON	SURF4	I04
5	06/03/2023	11°59,57	22°59,77	5	5	NON	NON	SURF5	SURF5	I05
6	07/03/2023	11°01,3	22°27,5	15	15	TOU19	FR33 Surf6	NON	surf6	I06
7	07/03/2023	09°59,2W	21°16,246	16	16	NON	NON	SURF7	SURF7	I07
8	07/03/2023	08°59,068	20°01,912	17	17	ARA39	FR33 Surf8	NON	surf8	I08
9	08/03/2023	07°01,36	17°38,67	27	27	NON	NON	SURF9	SURF9	I09
10	09/03/2023	05°59,66	16°25,573	28	28	TOU29	FR33 SURF10	NON	FR33 SURF10	I10
11	09/03/2023	5°00,26	15°13,243	29	29	NON	NON	SURF11	FR33SURF11	I11
12	09/03/2023	3°59,65	13°45,56	30	30	TOU12	FR33 SURF12	NON	FR33 SURF12	I12
13	10/03/2023	3°00,9	12°16,4	31	31	NON	NON	SURF13	SURF13	I13
14	10/03/2023	2°00,9	10°46,21	32	32	TOU16	FR33SURF14	NON	SURF14	I14
15	17/03/2023	11°00,7	9°58,9	66	67	NON	NON	SURF15	SURF15	I15
16	17/03/2023	11°57	9°59,06	67	68	AMA402	SURF16	NON	SURF16	I01
17	17/03/2023	13°00,8	9°59,04	70	70	NON	NON	SURF17	SURF17	I02
18	17/03/2023	13°58,3	9°59,03	71	71	AMA408	SURF18	NON	SURF18	I03
19	17/03/2023	15°01,38	9°58,013	72	72	NON	NON	SURF19	SURF19	I04
20	17/03/2023	15°58,11	9°57,96	73	73	AMA459	SURF20	NON	SURF20	I05
21	18/03/2023	17°00,31	9°58,042	74	74	NON	NON	SURF21	SURF21	I06
22	18/03/2023	17°58,78	9°57,96	75	75	AMA407	SURF22	NON	SURF22	I07
23	19/03/2023	19°01,225	9°58,141	76	77	NON	NON	SURF23	SURF23	I08
24	mars-23	19°00,576	8°57,611	86	86	TOV15	SURF24	NON	SURF24	I09
25	20/03/2023	18°00,912	7°51,952	94	87	NON	NON	SURF25	SURF25	I10
26	20/03/2023	17°01,28	6°46,45	93	88	AMA416	SURF26	NON	SURF26	I11

27	22/03/20 23	15°01,45	5°32,27	92	92	NON	NON	SURF 27	SURF27	I12
28	23/03/20 23	13°58,57 8	5°20,77	95	95	AMA4 17	SURF28	NON	SURF28	I13
29	23/03/20 23	13°00,25	5°10,27	96	96	NON	NON	SURF 29	SURF29	I14
30	23/03/20 23	11°59,77 3	4°57,956	97	97	AMA4 06	SURF30	NON	SURF30	I16
31	23/03/20 23	11°01,93	4°47,31	98	98	NON	NON	SURF 31	SURF31	I15
32	24/03/20 23	10°01,24 2	4°36,250	99	99	AMA4 83	SURF32	NON	SURF32	I17
33	24/03/20 23	8°57,47	4°24,54	100	100	NON	NON	SURF 33	SURF33	I01
34	24/03/20 23	7°59,028	4°13,808	101	101	AMA4 87	SURF34	NON	SURF34	I18
35	24/03/20 23	7°01,86	3.51.194° W	103	103	NON	NON	SURF 35	SURF35	I19
36	25/03/20 23	6°00,926 S	3°51,194 W	102	102	AMA5 39	SURF36	NON	SURF36	I05
37	25/03/20 23	4°58,735	3°39,784	105	104	NON	NON	SURF 37	SURF37	I07
38	25/03/20 23	4°01,504	3°29,260	104	105	AMA4 21	SURF38	NON	SURF38	I08
39	25/03/20 23	03°01,87	3°17,36	106	106	NON	NON	SURF 39	SURF39	I04
40	25/03/20 23	2°01,800	3°07,298	107	107	AMA5 37	SURF40	NON	SURF40	I20
41	26/03/20 23	1°01,56	2°52,387	108	108	NON	NON	SURF 41	SURF41	I21
42	26/03/20 23	00°00,07 7	02°58,03 1	118	118	AMA4 81	SURF42	NON	SURF42	I02
43	27/03/20 23	00°00,05 2	3°58,473	119	119	NON	NON	SURF 45	SURF43	I03
44	27/03/20 23	00°00,02 2	4°57,881	120	120	AMA4 22	SURF44	NON	SURF44	I22
45	27/03/20 23	00°00,02 6	5°58,118	125	121	NON	NON	SURF 45	SURF45	I23
46	27/03/20 23	00°00,02	6°57,86	122	122	AMA4 86	NON	NON	SURF46	G0 1
47	28/03/20 23	00°00,00 9	7°58,933	123	123	NON	NON	SURF 47	SURF47	G0 2
48	28/03/20 23	00°00,03 5	8°59,27	124	124	AMA5 09	NON	NON	SURF48	G0 3
49	31/03/20 23	00°00,01 3 N	10°57,88	154	143	AMA4 88	NON	SURF 49	SURF49	G0 4
50	31/03/20 23	00°00,01 4 N	12°01,38 W	155	144	AMA4 94	NON	NON	SURF50	G0 5
51	31/03/20 23	00°00,02 1 N	12°58,51 5 W	142	145	AMA5 24	NON	SURF 51	SURF51	G0 6
52	01/04/20 23	00°00,02 1 S	13°59,03 4 W	146	146	AMA5 36	NON	NON	SURF52	G0 7
53	01/04/20 23	00°00,01 0 S	14°59,61 7 W	143	147	AMA5 41	NON	SURF 53	SURF53	G0 8
54	01/04/20 23	00°00,01 7 S	15°59,10 4 W	147	148	AMA4 73	NON	NON	SURF54	G0 9
55	01/04/20 23	00°00,03 0 N	16°59,02 0 W	144	149	AMA4 72	NON	SURF 55	SURF55	G1 7
56	02/04/20 23	00°00,00 5 N	17°59,08 0 W	149	150	AMA4 71	NON	NON	SURF56	G1 8

57	02/04/20 23	00°00,01 0 N	18°58,73 2 W	148	151	AMA4 70	NON	SURF 57	SURF57	G1 9
58	02/04/20 23	00°00,02 7 N	19°58,85 W	149	152	AMA4 69	NON	NON	SURF58	G2 0
59	02/04/20 23	00°00,04 3 N	20°58,89 1 W	150	150	AMA4 54	NON	SURF 59	SURF59	G2 1
60	03/04/20 23	00°00,02 8 N	21°59,72 9 W	NON	NO N	AMA4 75	NON	NON	SURF60	G2 2
61	04/04/20 23	00°59,54 4 N	23°00,00 5 W	NON	NO N	AMA 467	NON	SURF 61	SURF61	G2 3
62	04/04/20 23	01°59 N	22°59,9 W	NON	NO N	AMA4 62	NON	NON	SURF62	G2 4
63	04/04/20 23	02°58,31 1 N	23°00,03 4 W	NON	NO N	AMA4 63	NON	SURF 63	SURF63	G0 1
64	05/03/20 23	04°15,80 2 N	22°58,62 0 W	NON	NO N	NON	NON	NON	SURF64	G0 2
65	05/04/20 23	04°59,36 N	22°59,34 W	NON	NO N	AMA4 64	NON	SURF 65	SURF65	G1 0
66	05/04/20 23	05°58,24 3 N	22°59,99 8 W	NON	NO N	AMA4 60	NON	NON	SURF66	G1 1
67	06/04/20 23	06°59,08 5 N	22°59,96 6 W	NON	NO N	AMA4 59	NON	SURF 67	SURF67	G0 3
68	06/04/20 23	07°58,69 2 N	23°00,00 4 W	NON	NO N	AMA4 52	NON	NON	SURF68	G1 2
69	06/04/20 23	08°58,40 5 N	22°59,98 4 W	NON	NO N	ARA0 9	NON	SURF 69	SURF69	G0 4
70	06/04/20 23	09°58,78 2 N	23°00,00 3 W	NON	NO N	NON	NON	NON	SURF70	G0 9
71	07/04/20 23	11°31,10 8 N	22°59,95 8 W	NON	NO N	NON	NON	SURF 71	SURF71	G0 5
72	07/04/20 23	11°59,16 5 N	23°00,03 4 W	NON	NO N	NON	NON	NON	SURF72	G0 6
73	07/04/20 23	12°59,14 2N	23°24,62 1W	NON	NO N	ARA 10	NON	SURF 73	SURF 73	G0 7
74	07/04/20 23	14°03.04 1 N	023°50.3 02 W	NON	NO N	ARA0 3	NON	NON	NON	NO N
75	NON	NON	NON	NON	NO N	NON	NON	NON	NON	NO N
76	NON	NON	NON	NON	NO N	NON	NON	NON	NON	NO N