



**Approche de la dynamique des particules dans le sillage
des Kerguelen, à l'aide des traceurs géochimiques :
230Th et 231Pa**

Célia Venchiarutti

► **To cite this version:**

Célia Venchiarutti. Approche de la dynamique des particules dans le sillage des Kerguelen, à l'aide des traceurs géochimiques : 230Th et 231Pa. Océan, Atmosphère. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007. Français. <tel-00204680>

HAL Id: tel-00204680

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00204680>

Submitted on 17 Jan 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE TOULOUSE III- PAUL SABATIER
Ecole doctorale des Sciences de l'Univers,
de l'Environnement et de l'Espace
UFR PCA

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE
Délivré par
L'UNIVERSITE Paul Sabatier- TOULOUSE III

Discipline : Géochimie Marine

Présentée et soutenue par

Célia VENCHIARUTTI

Le 17 décembre 2007

**APPROCHE DE LA DYNAMIQUE DES PARTICULES
DANS LE SILLAGE DES KERGUELEN A L'AIDE DES
TRACEURS GEOCHIMIQUES : ^{230}Th et ^{231}Pa**

Directrice de thèse : Catherine JEANDEL

Jury

Serge Chauzy	Professeur Université Toulouse III	Président
Stéphane Blain	Professeur Université de Luminy (LOB)	Rapporteur
Michiel Rutgers van der Loeff	Senior Scientist (AWI)	Rapporteur
Jean-Louis Reyss	Directeur de recherche CNRS (LSCE)	Rapporteur
Matthieu Roy-Barman	Professeur Université de Versailles (LSCE)	Examineur
Jean Riotte	Chargé de recherche IRD (LMTG)	Examineur
Catherine Jeandel	Directrice de recherche CNRS (LEGOS)	Directrice de thèse

Table des matières

Introduction générale et présentation de la thèse	5
CHAPITRE I PARTIE 1	9
LE CONTEXTE : LE PROJET KEOPS	9
I. Rôle de l'Océan Austral dans les grands cycles géochimiques.....	11
II. La zone d'étude	13
II.1. Description du bloom des Kerguelen	13
II.2. Description générale de la circulation de l'Océan Austral et du plateau des Kerguelen	14
II.3. Description biogéochimique	16
a) Le fer et Mn dissous (Blain et al., Sarthou et al., sous presse, Blain et al., 2007) ...	17
b) La production exportée (Savoie et al., sous presse, Blain et al., 2007).....	18
c) Les nutritifs et la chlorophylle (Mosseri et al., sous presse)	18
d) La silice biogène (Mosseri et al., sous presse)	20
e) L'écosystème marin : phytoplancton, zooplancton (Armand et al., sous presse, Sarthou et al., sous presse), bactéries (Obernosterer et al., sous presse).....	20
f) Les traceurs géochimiques (Jacquet et al., sous presse, Savoie et al., sous presse, van Beek et al., sous presse, Zhang et al., sous presse).....	20
CHAPITRE I PARTIE 2	23
LES TRACEURS GEOCHIMIQUES : ^{230}Th ET ^{231}Pa	23
I. Que sont-ils ?.....	25
II. Les modèles de scavenging	27
II.1. Le modèle irréversible.....	27
II.2. Les premières données de dissous : vers un modèle de scavenging réversible.....	29
II.3. Des variations dans le modèle de scavenging réversible	31
III. Le découplage $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$	32
IV. ^{230}Th et ^{231}Pa : Quels traceurs pour l'océan actuel ?	34
IV.1. Le ^{230}Th	34
IV.2. Le ^{231}Pa	34
V. Les autres applications, non abordées dans cette étude.....	35
VI. Le Thorium : ^{232}Th	36
CHAPITRE II.....	39
PARTIE 1 METHODES ET ANALYSES	39
I. Echantillonnage	41
I.1. Echantillonnage à bord.....	41
I.2. Procédure d'échantillonnage de l'eau de mer	42
I.3. Procédure d'échantillonnage des particules	43
II. Protocole analytique du Th et Pa dissous et particulaires	43
II.1. Phase dissoute : traitement des co-précipités de Mn (Figure 1).....	44
II.2. Phase particulaire : traitement des filtres (Figure 2)	44
a) Attaque partielle	45
b) Reprise.....	45
II.3. Les premières analyses du Th particulaire sur les aliquotes 20 %	48
II.4. Chromatographie : séparation des éléments.....	48
II.5. Rendements	49
a) Rendements de chimie	49
b) Rendements de coprécipitation	50
II.6. Calibration des spikes.....	51
a) Spike de ^{229}Th	51
b) Spike de ^{233}Pa	51
II.7. Influence de la désintégration du ^{233}Pa	52

Table des matières

III.	Mesures spectrométriques	52
III.1.	Au MC-ICP-MS (Multi-Collection-Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometer)	52
a)	Pour la mesure du Th	53
b)	Pour la mesure du Pa et de l'U	54
III.2.	Au TIMS (Thermo-Ionisation Mass Spectrometer)	55
a)	Analyses du Th au spectromètre de masse TIMS (Finnigan MAT 261)	55
b)	Principe de la mesure du Th	55
IV.	Traitement des données	56
IV.1.	Pour le Thorium	56
IV.2.	Pour le Protactinium	57
CHAPITRE II.....		59
PARTIE 2 PROTOCOLE DE SEPARATION CHROMATOGRAPHIQUE		59
I.	Tracers used in marine and surface earth geochemistry	62
I.1.	Uranium and Thorium decay series.....	62
I.2.	Nd isotopes, radiogenic tracers	63
II.	Review of the existing procedures	64
III.	Proposed procedure	66
III.1.	Co-precipitation and mineralization of the samples.....	66
a)	co-precipitation.....	66
b)	mineralizations	66
III.2.	Parameters of the chemical extraction	67
a)	Resin volume and column geometry	67
b)	Acids and flow rates	67
III.3.	Zoom on the different fractions.....	68
a)	Ba proxy of Ra?.....	68
b)	REE fraction	68
c)	Pa fraction	68
d)	Th and U fractions	69
III.4.	Further purifications required.....	69
a)	Ra purification.....	69
b)	Nd purification	69
c)	Pa purification	69
III.5.	Blanks.....	70
IV.	Confrontation to the real samples: suspended particle samples.....	70
V.	Conclusion.....	70
CHAPITRE II.....		81
PARTIE 3 CORRECTION DE LA MESURE		81
I.	Amélioration de la propagation des erreurs affectées à la mesure du Th et du Pa.....	83
I.1.	Les blancs	83
I.2.	Validation des données.....	85
a)	Propagation des erreurs	85
b)	Correction du fractionnement isotopique.....	86
c)	Correction du tailing et de sensibilité en abondance.....	87
d)	Correction du bleeding dans la fraction Pa	91
e)	Duplicats des échantillons de Thorium	92
II.	Reproductibilité des mesures spectrométriques	94
II.1.	Entre TIMS et MC-ICP-MS	94
II.2.	Entre MC-ICP-MS et ICP-MS	94
CHAPITRE III		97

Table des matières

PARTIE 1 LES ISOTOPES DU THORIUM DANS LE SILLAGE DES KERGUELEN	97
Présentation de l'article intitulé « Etude de la dynamique des particules dans le sillage des Kerguelen tracée par les isotopes du Thorium » (<i>Venchiarutti et al., en révision</i>).....	99
I. Introduction	100
II. Echantillonnage et procédure d'analyse.....	100
III. Hydrologie.....	100
IV. Résultats	100
V. Discussion	102
a) La couche de surface jusqu'à 1000 m	102
b) Les eaux profondes et de fond (de 1000 m au fond).....	103
VI. Conclusion.....	105
CHAPITRE III	107
PARTIE 2 PUBLICATION DSR Part I.....	107
Venchiarutti et al., en révision.....	107
CHAPITRE IV	163
LE COUPLE $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ DANS LE SILLAGE DES KERGUELEN.....	163
I. Introduction	165
I.1. Quelques rappels sur le comportement du ^{231}Pa dans l'eau de mer	165
I.2. Influence de la composition des particules sur le scavenging du ^{230}Th et du ^{231}Pa	166
I.3. Notions de fractionnement entre le ^{231}Pa et le ^{230}Th	167
II. Echantillonnage et procédure analytique de mesure du ^{231}Pa de KEOPS (<i>Cf. Chapitre II Partie I</i>).....	168
II.1. En mer	168
II.2. Le dissous	168
II.3. Les particules.....	169
II.4. Les rendements de la procédure d'analyse chimique.....	169
III. Résultats	170
III.1. Sur le plateau (profondeur entre 0 et 525 m).....	171
III.2. Pour les stations du large (entre 0 et 3275 m)	171
IV. Discussion	177
IV.1. Etude du rapport $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}/^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dans le sillage des Kerguelen	177
a) Les stations du plateau	178
b) Les stations du large	181
IV.2. Etude de l'effet de la composition des particules sur les rapports $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$	184
V. Conclusion.....	186
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	187
BIBLIOGRAPHIE	193
ANNEXE	205

Introduction générale et présentation de la thèse

L'augmentation des gaz à effets de serre induit un réchauffement climatique, dont la communauté scientifique cherche à identifier et quantifier les impacts sur les fonctionnements des différents réservoirs du système terre (atmosphère, océan-glace et continents). Ces études s'appuient sur des observations passées mais aussi sur la compréhension qualitative et la quantification des flux actuels qui gèrent les cycles des éléments dans les systèmes naturels. L'océan représente 71% de la surface de la Terre et joue un rôle essentiel dans l'équilibre du climat, en régulant les échanges entre l'atmosphère et l'océan et en pompant annuellement, environ 36% du CO₂ atmosphérique.

Les échanges de CO₂ entre l'atmosphère et l'océan et le transport du C dans l'océan sont principalement régulés par deux « pompes » : thermodynamique et biologique. Dans l'océan, la matière est ainsi présente sous deux formes :

- la forme dissoute avec par exemple, le carbone inorganique et organique dissous (DIC et DOC): dans les eaux de surface, le CO₂ (DIC) est consommé lors de la photosynthèse (via la pompe biologique) et de la matière organique est produite (entre 0-100 m de profondeur). Cette dernière est ensuite re-minéralisée en DIC par les organismes marins dans les 500 premiers mètres de la colonne d'eau (respiration, dégradation bactérienne) et ce C peut alors être retourné à l'atmosphère à une échelle de temps assez faible (de l'ordre de quelques mois ou années) par upwelling ou mélange, via la pompe thermodynamique. Une partie du C dissous peut être aussi transporté à de plus grandes profondeurs par subduction ou mélange convectif des eaux de surface.
- la forme particulaire - avec le carbone organique particulaire ou POC produit lors de la photosynthèse (pompe biologique) - représente 80% du C exporté vers le fond des océans. Le transport vertical de la matière organique et le stockage du C dans les sédiments sont donc essentiellement effectués par les particules. Le CO₂ est par la suite réinjecté dans les continents, au niveau des zones de subduction, à une échelle plus lente de l'ordre des centaines et milliers d'années.

Ainsi, la pompe biologique joue un rôle essentiel dans le cycle du carbone et si par exemple, l'océan devenait totalement abiotique, la concentration du CO₂ atmosphérique augmenterait brutalement et serait de 500 à 1000 ppm contrairement au 360 ppm observés de nos jours.

Une fois exportée en dessous de 1000 m de profondeur, la matière ne subit plus ou moins significativement les effets de la pompe biologique et les particules transportant le C sédimentent alors plus ou moins lentement dans la colonne d'eau. Il apparaît donc nécessaire d'étudier les particules marines dans la colonne d'eau puisqu'elles contribuent à l'export de la matière de la surface vers le fond des océans, permettant un stockage du C à plus long terme dans les sédiments. Au cours de leur chute ces particules interagissent avec la colonne d'eau de manière physique (advection, brassage océanique), biologique (dégradation bactérienne, agrégation) et chimique (adsorption/désorption, dissolution/précipitation). Par conséquent, il est difficile de tracer directement le cycle d'un élément tel que le C car il relève de l'ensemble de ces processus et nous n'observons donc que le bilan résultant.

Dans la région de l'Océan Austral de tels processus sont observés à proximité des îles, comme aux îles Kerguelen, où des floraisons d'algues (bloom) se développent annuellement. Le plateau des Kerguelen constitue donc un laboratoire naturel idéal pour étudier les échanges et flux entre matière dissoute et particulaire et leurs liens avec d'autres processus biogéochimiques.

L'objectif de cette thèse, qui s'inscrit dans le projet KEOPS, est de contribuer à l'étude des mécanismes de fertilisation naturelle en fer dans l'océan, de l'impact de cette fertilisation sur l'écosystème marin et au delà d'améliorer les connaissances « collectives » sur le cycle du C et son export vers les fonds océaniques dans les régions australes.

L'utilisation d'éléments chimiques et de leurs isotopes permet, par exemple, de mieux comprendre les processus mis en jeu dans le cycle des éléments comme le C, de déterminer des flux de matière et de quantifier les processus physiques, biologiques et chimiques ayant lieu au sein de la colonne d'eau. Ces éléments chimiques sont plus connus sous le terme de « traceurs » géochimiques. Ainsi, par exemple, le Barium est un traceur/indicateur de la reminéralisation. Le ^{234}Th (Thorium) est utilisé pour quantifier les flux d'export du C depuis la surface de l'océan jusqu'aux sédiments, mais aussi les fractions transformées et/ou transportées entre les différentes couches océaniques (zone euphotique et aphotique, zone de reminéralisation). Le ^{230}Th permet, quant à lui, de déterminer des vitesses de chute des particules et des coefficients d'échange entre solution et particules au sein de la colonne d'eau (contraintes sur l'adsorption/dissolution, l'agrégation/désagrégation). De plus, le Th sert à tracer des processus de ventilation des masses d'eau (temps de renouvellement des masses d'eau), qui peuvent transporter le C sur plusieurs centaines de kilomètres. L'utilisation du ^{231}Pa (Protactinium) permet d'identifier d'éventuels transports latéraux. Ces traceurs offrent donc la possibilité de déterminer des temps de sédimentation (flux et stockage du CO_2), de mélange et de contraindre les échanges entre les différentes fractions en taille de la matière (solution, petites et grosses particules) dans la colonne d'eau.

Nous proposons dans cette thèse d'utiliser deux traceurs géochimiques, le thorium (Th) et le protactinium (Pa) afin de quantifier les processus d'échanges entre matières dissoute et particulaire, les vitesses de chute des particules dans la colonne d'eau et de mieux contraindre les relations entre activité biologique (production biologique, dégradation microbienne), physiques (transports latéraux et verticaux, turbulence) et chimiques (échange avec la marge « boundary scavenging », fractionnement entre les deux traceurs).

Cette étude a été menée dans le cadre du programme KEOPS (Kerguelen Ocean and Plateau compared study) et les données collectées dans l'eau de mer (forme dissoute) et particulaire (particules en suspension), le long de 3 transects au dessus du plateau des Kerguelen (dans la zone de bloom) et en dehors dans l'océan ouvert.

Cette thèse s'articule en 4 parties. Le premier chapitre se décompose en deux parties : dans un premier temps, une description générale de la région australe des Kerguelen, du projet KEOPS et de l'étude pluri-disciplinaire menée afin de comprendre les sources et processus de la fertilisation naturelle dans cette région. La deuxième partie de ce chapitre décrit les comportements océaniques des deux radionucléides, Th et Pa, soustraits à la colonne d'eau par leur adsorption sur les particules et donc très bons traceurs de la dynamique des particules.

Le deuxième chapitre est dédié aux procédures analytiques mises en place pour l'étude de ces deux traceurs dans l'eau de mer et dans les particules. Les méthodes analytiques de séparation chromatographique et de mesures spectrométriques sont développées, depuis le début des années 1980, pour le thorium, en revanche, les méthodes d'analyse du protactinium dans l'eau de mer sont plus rares. Cette partie analytique représente donc une part importante de ce travail de thèse.

L'utilisation des isotopes du Th fournit des informations sur les échanges entre le dissous et les particules (vitesse de sédimentation, constantes d'échanges) et permet de déterminer un bilan des transformations et flux de matières sous la forme dissoute et particulaire. Il nous a été ainsi possible de mettre en valeur des différences entre les deux

régions d'étude plateau/hors plateau, bloom/non bloom. Cette étude constitue le troisième chapitre de ce mémoire.

Enfin, le quatrième chapitre est consacré à l'étude du couple Pa/Th dans l'eau de mer et les particules, qui met en évidence les processus intervenant dans le cycle des particules ainsi que l'influence de la composition des particules sur la soustraction de ces radionucléides et sur le devenir de la matière exportée via les particules. Cette étude englobe donc aussi l'étude du cycle des micro et macro nutritifs.

CHAPITRE I PARTIE 1

LE CONTEXTE : LE PROJET KEOPS

I. Rôle de l'Océan Austral dans les grands cycles géochimiques

L'Océan Austral, défini comme la région au Sud de 40°S, est connecté à 3 bassins océaniques : l'Atlantique, l'Indien et le Pacifique et permet donc les échanges entre ces océans. C'est une région très active dans la formation et la subduction des masses d'eaux, en particulier les masses d'eaux profondes, qui contribuent au stockage du CO₂ d'origine anthropique. Le pompage actuel du carbone anthropique par l'océan est estimé d'après les observations, en moyenne sur une décennie, à $2.2 \pm 0.4 \cdot 10^{15} \text{ gC an}^{-1}$ (4^{ème} Rapport de l'IPCC, WG I, 16/06/07). L'Océan Austral est un acteur important de la régulation du CO₂ émis dans l'atmosphère, puisque la région au Sud de 50°S représente environ 20 % du pompage océanique du CO₂, réalisé principalement par le biais de la pompe biologique (Takahashi et al., 2002).

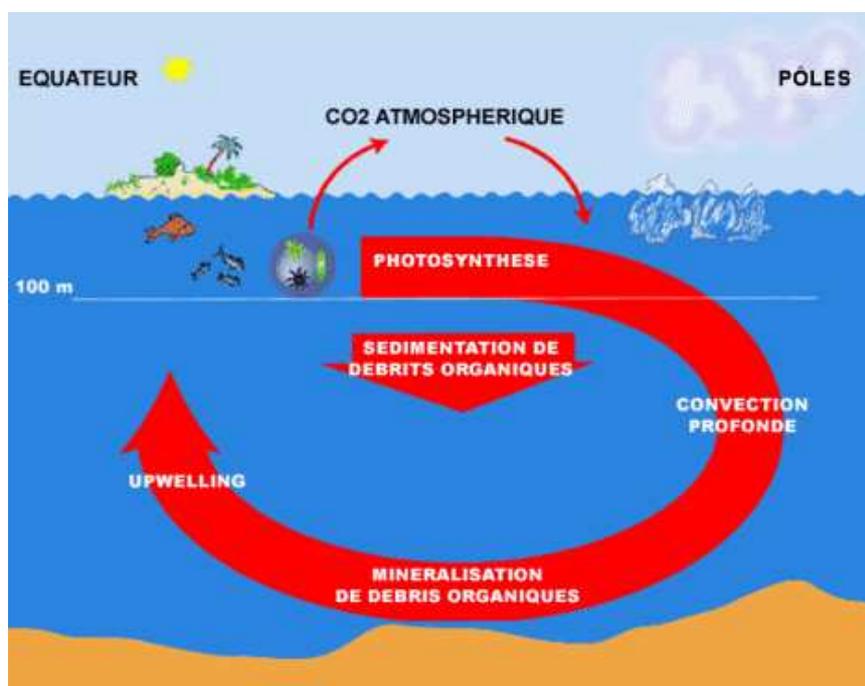


Figure 1 Cycle du C entre atmosphère et océan, via les deux « pompes » : physique et biologique (D'après Dandonneau et Jeandel, 2002).

L'absorption du CO₂ anthropogénique par l'océan (puits de CO₂) s'effectue suivant deux types de « pompes » (Figure 1):

- La pompe physique ou thermodynamique, est définie comme l'échange de carbone entre l'atmosphère et l'océan sous l'effet des flux de chaleur, de l'advection et de la diffusion et de la circulation océanique. Ce transfert est principalement contrôlé par la circulation de surface générée par le vent et par la circulation profonde associée à la circulation thermohaline (Figure 1). Cette pompe agit essentiellement au niveau des hautes latitudes, où les températures de surface de l'océan sont basses, permettant une meilleure solubilité du CO₂ (d'après la loi d'Henry) et la diminution de la pression partielle pCO₂ dans l'eau de surface : le gradient de CO₂ ainsi induit permet une pénétration du gaz de l'atmosphère vers l'océan. Les mouvements de convection permettent ensuite une pénétration en profondeur de ce gaz, puis l'entraînement par la circulation thermohaline permet le transport et la « séquestration » de ce C à l'état dissous et inorganique (DIC).

- La pompe biologique repose essentiellement sur la consommation du CO₂ via l'activité photosynthétique dans la couche euphotique de l'océan (100-150 m), suivie de sa transformation en carbone organique sous forme de matière dissoute (DOC) ou particulaire (POC, dans les particules vivantes ou détritiques), comme pour d'autres éléments tels que l'azote et la silice (cf. **Figure 1**). Ensuite, une partie du C est exportée vers des couches plus profondes via les particules, qui sont ensuite reminéralisées ou exportées vers les fonds océaniques, contribuant ainsi au stockage à plus long terme du C (de milliers d'années dans les fonds marins à des millions d'années si le C atteint les sédiments).

Bien que le stock de C associé à l'écosystème marin soit faible, environ 3×10^{15} gC, le rôle de ce pompage biologique dans le cycle du C entre l'atmosphère et l'océan est important. Globalement, le phytoplancton marin est responsable pour plus d'un tiers de la production photosynthétique totale brute, soit environ 50×10^{15} gC an⁻¹ (Carlson et al., 2001). Cependant, l'efficacité de la pompe biologique dépend de nombreux paramètres, comme par exemple 1) la lumière 2) la température 3) la profondeur de la couche mélangée 4) l'abondance d'autres éléments tels que les sels nutritifs (silicates, phosphates, nitrates), ou micronutritifs (Fe, Zn, Co, Cu...) qui sont nécessaires à la photosynthèse (Sedwick et al., 2002) et donc au piégeage du CO₂. Dépendante de ces nombreux facteurs, l'efficacité de la pompe biologique varie fortement d'un point à l'autre de l'océan : quasi-nulle dans les centres des gyres, eaux fortement appauvries en sels nutritifs, elle est marquée par une forte saisonnalité dans l'Océan Austral, soumis à de fortes variations saisonnières. Par ailleurs, l'absence de fer dans les eaux de surface de cette région (Martin, 1990 avec « l'hypothèse de la limitation en fer », Boyd et al., 2002), ainsi que la profondeur importante de la Couche Mélangée Océanique (CMO), induit un déficit de production phytoplanctonique par rapport à l'abondance de sels nutritifs (Jickells et al., 2005) : on dit alors que la région est HNLC (High Nutrient Low Chlorophyll).

L'Océan Austral est une vaste zone HNLC et est reconnu comme une région océanique parmi les plus sensibles aux changements climatiques (Sarmiento et al., 1998, Tréguer et Pondaven, 2002, Marinov et al. 2006).

L'augmentation des gaz à effet de serre d'origine anthropiques et les changements climatiques engendrés, pourraient modifier le fonctionnement de ces pompes : en changeant la circulation océanique (influence sur la température de surface des océans, la pression partielle atmosphérique,...) ou en affectant la chaîne de production biologique (Tréguer et Pondaven, 2002, Boyd et al., 2002, Jickells et al., 2005): changement dans la distribution spatiale et la gestion des stocks de nutriments, changement dans la nature de la matière exportée et donc dans le stockage du carbone (Joos et al., 1991, 4^{ème} Rapport de l'IPCC, WG I, 16/06/07).

Il a été montré qu'au cours du dernier Maximum Glaciaire (LGM), les concentrations en CO₂ de l'atmosphère étaient d'environ 180-200 ppmv (partie par million par volume), soit environ 80-100 ppmv plus faibles que celles observées durant l'Holocène, soit dans les 10 000 dernières années (Petit et al., 1999, Sigman et al., 2000, Watson et al., 2000). Un des scénarii pour expliquer cette diminution du CO₂ atmosphérique pendant l'ère glaciaire est l'augmentation des apports atmosphériques de fer sous forme de poussières, estimés comme 2 à 20 fois plus élevés durant le LGM (Martin, 1990, Kumar et al., 1995, Jickells et al., 2005), enrichissant les eaux de surface de l'océan et augmentant la productivité biologique, et donc l'absorption du CO₂ par cette voie. Dans la mesure où le changement global induit des désertifications, et intensifie certains mécanismes d'érosion, on peut attendre des variations dans les flux d'apports continentaux à l'océan (Jickells et al., 2005) et donc dans les flux

d'apport de fer (et d'autres micro-nutriments) . Ces modifications de flux pourraient à leur tour induire des modifications des écosystèmes marins. C'est pourquoi une meilleure compréhension de la réponse de l'océan à ces modifications climatiques est essentielle (Tréguer et Pondaven, 2002).

De récentes expériences de fertilisation artificielle de l'océan ont montré que le fer contribuait de façon non négligeable à la productivité biologique dans l'Océan Austral (Watson et al., 2000, Boyd et al., 2000, 2007, Gervais et al., 2002, Buesseler et al., 2004) mais que nombre de ces expériences présentaient des « artefacts » (Boyd et al., 2000, de Baar et al., 2005) tels que les variations de profondeur de la CMO entre les différentes expériences ou les modifications chimiques du fer liées à son ajout artificiel (rôle des colloïdes). Beaucoup de ces expériences ont générés des blooms (patches d'algues), souvent de l'ordre de quelques semaines (Boyd et al., 2002, de Baar et al., 2005). Aucune cependant n'a démontré de façon probante que l'export de C était stimulé dans la région fertilisée (Watson et al., 2000, Buesseler et al., 2004), le fer introduit restant trop peu de temps (formes chimiques non stables) ou étant très vite dispersé par la circulation (de Baar et al., 1995, 2005, Boyd et al., 2007).

Ces dernières années, des projets ont permis de mener des expériences afin d'étudier les processus de fertilisation naturelle de l'océan par le fer : les projet CROSEX¹ (Pollard, 2004), FeCycle (Frew et al., 2006) et enfin le projet KEOPS² (Blain et al., 2007) sur lequel va porter notre étude.

II. La zone d'étude

II.1. Description du bloom des Kerguelen

Bien que l'Océan Austral soit la plus vaste région HNLC de l'océan global, des floraisons printanières intenses sont annuellement observées pendant environ 4 mois, à proximité de certaines îles de cet océan comme illustré sur l'image satellite MERIS/MODIS (**Figure 2**) montrant des zones de concentrations élevées en Chlorophylle, notée *Chla* (Tyrell et al. 2005, Blain et al., 2007). Ces observations corroborent l'hypothèse d'une « limitation en fer » des zones HNLC (Martin et al., 1990), fer indispensable à la croissance de la chlorophylle et qui serait apporté localement sous l'effet des îles, atténuant cette limitation d'où l'apparition des patches. Ainsi, les zones de l'Océan Austral à proximité des îles constituent de véritables laboratoires naturels pour étudier les processus de la fertilisation naturelle de l'océan.

Au dessus du plateau des Kerguelen, un bloom récurrent est observé chaque année (**Figure 2**) et témoigne d'une fertilisation naturelle de cette région par le fer (Blain et al., 2001, Bucciarelli et al., 2001, Blain et al., 2007). Ce bloom est caractérisé par deux patches principaux :

- Une branche étroite qui s'étend le long de la section Nord-Est du plateau et vers le Nord du Front Polaire avec une grande variabilité spatio-temporelle.
- Un bloom plus étendu (~45 000 km²) situé au centre du plateau, au Sud du PF et est contraint par la bathymétrie du plateau (cf. **Figure 4**).

¹ CROZEX Plan du projet site web : www.noc.soton.ac.uk/obe/PROJECTS/crozet/index.php

² KEOPS Project site web : www.obs-vlfr.fr/proof/vt/op/ec/keops/keo.htm

Durant l'année 2004-2005, ce bloom printanier a démarré début novembre, avec des concentrations élevées en *Chl a* de l'ordre de 3 $\mu\text{g/L}$ en décembre, avant de décroître à la fin du mois de février (Mongin *et al.*, sous presse).

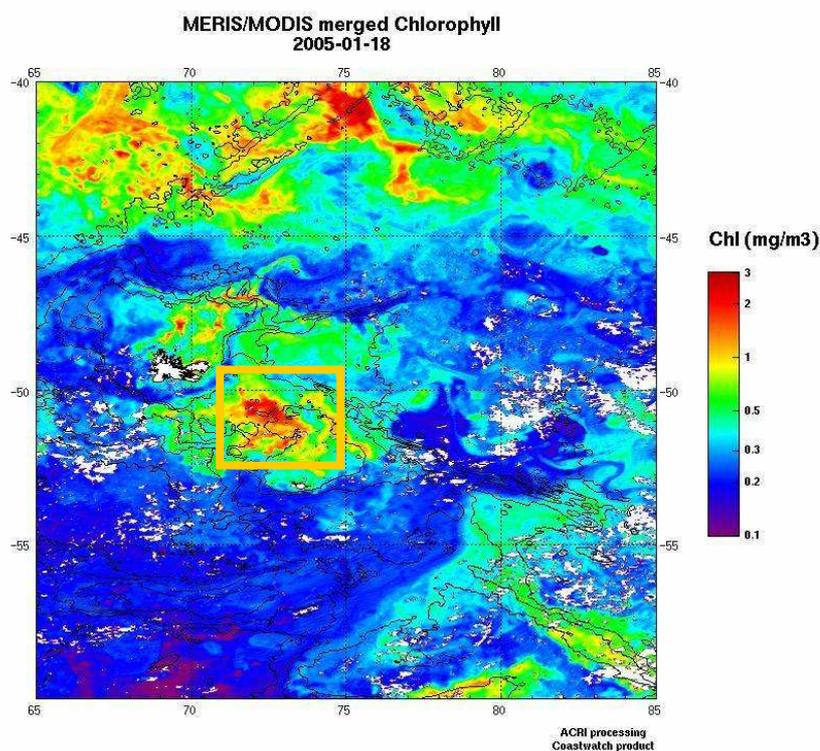


Figure 2 : Image satellite MERIS/MODIS de la concentration en *Chla* du plateau des Kerguelen. La zone de bloom est représentée par le carré jaune et la zone hachurée met en évidence les eaux de la région HNLC.

La campagne KEOPS (KErguelen Ocean and Plateau compared Study) a eu lieu entre le 19 janvier et le 13 février 2005, ce qui signifie qu'elle a couvert la région pendant le déclin du bloom de 2004-2005 avec pour principal objectif de comprendre les mécanismes permettant une fertilisation naturelle de l'océan par le fer dans le panache des Kerguelen et par delà, l'influence de cette fertilisation sur le « pompage biologique du carbone » dans l'océan.

II.2. Description générale de la circulation de l'Océan Austral et du plateau des Kerguelen

L'Océan Austral est caractérisé par de nombreux courants et fronts hydrologiques. L'un des courants les plus importants est le Courant Circumpolaire Antarctique ou ACC qui représente 130 à 140 Sv ($1\text{Sv}=10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) (Orsi *et al.*, 1995, Pollard *et al.*, 2002, McCartney *et Donohue*, sous presse). C'est une région océanique à l'hydrographie très complexe représentée sur la **Figure 3**.

Le plateau des Kerguelen est situé dans le secteur sub-antarctique indien de l'Océan Austral et s'étend sur 2200 km au Sud des Iles Kerguelen (49°S , 70°E) vers l'Antarctique (**Figure 3**). Mais la zone étudiée lors de la campagne KEOPS est restreinte à la partie du plateau comprise entre les Iles Kerguelen et Heard représentée sur la **Figure 4**.

Une grande partie de l'hydrologie de la région des Kerguelen peut-être retrouvée dans la *section III* de l'article en révision de Venchiarutti *et al.*, intégré dans cette thèse (Chapitre

III, *Partie 2*). Cependant, une introduction à l'hydrologie complexe de la zone d'étude et une présentation des principales masses d'eau de la région australe est importante afin de mieux comprendre leurs éventuels impacts sur les processus biogéochimiques étudiés ici.

La **Figure 4** représente l'hydrologie de la région des Kerguelen sur laquelle on retrouve le Front Polaire (noté PF, trait gros en pointillés noirs) qui traverse ici le plateau d'Ouest en Est via le goulet de 650 m de profondeur au Sud des Iles Kerguelen. Le PF crée ainsi une barrière hydrologique entre les îles et le reste du plateau, limitant probablement l'influence des îles Kerguelen sur le reste de la zone d'étude. A l'Ouest du plateau, les eaux profondes venant du Sud Ouest du bassin d'Enderby (flèche noire en pointillés sur la **Figure 4**) se heurtent à la topographie du plateau (< 1000 m) qu'elles contournent en remontant vers le Nord et en longeant l'escarpement Ouest du plateau.

Au Sud du plateau, le Fawn Trough s'étend jusqu'à 2600 m de profondeur et permet le passage d'un fort courant d'environ 38 Sv amenant des eaux profondes originaires du Sud-Ouest du plateau, provenant par exemple de la mer de Weddell (*McCartney et Donohue, sous presse*). Les eaux issues du Fawn Trough (> 2600 m, gros trait noir sur la **Figure 4**) suivent ensuite la topographie du plateau et arrivent le long du bord Est du plateau où elles se mélangent aux eaux de surface et profondes ($\sigma < 28.5 \text{ kg.m}^{-3}$) provenant du Sud-Est (flèche pointillés violette), du continent Antarctique, et forment ainsi un flux de 86 Sv. Les masses d'eau suivent alors le bord est du plateau et circulent en grande partie (45 Sv) vers le Nord (flèche pointillé bleu) (*McCartney et Donohue, sous presse, Park et al., sous presse*).

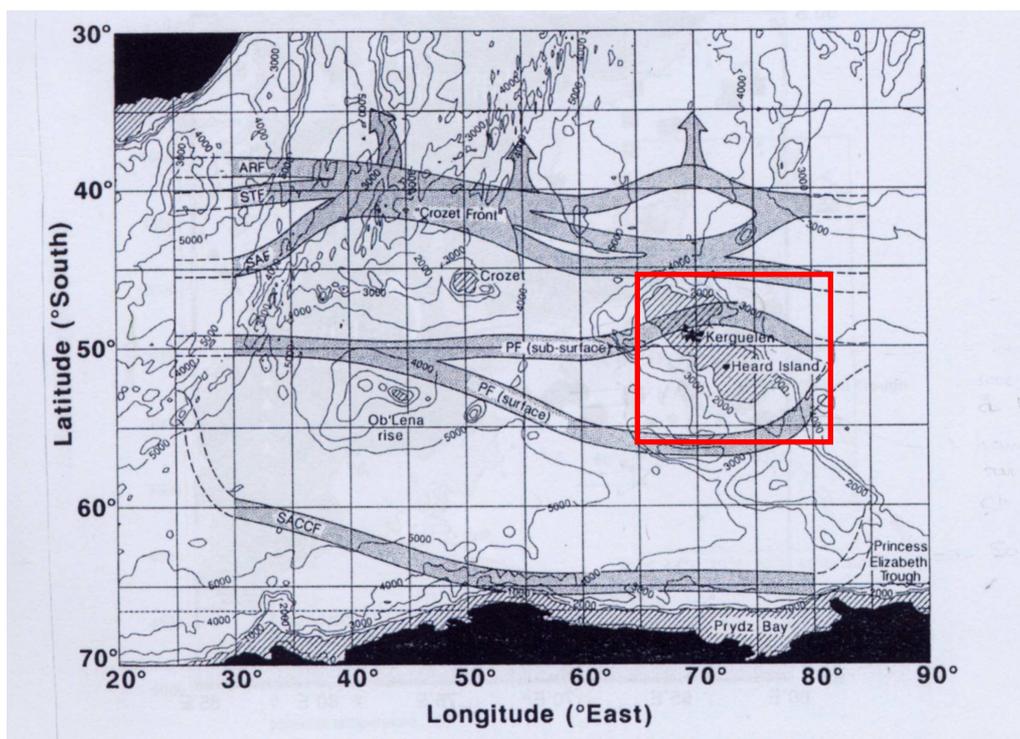


Figure 3 Représentation des principaux fronts de la zone d'étude KEOPS dans la région sub-antarctique indienne de l'Océan Austral, d'après *McCartney et Donohue, sous presse*. Les principaux fronts concernant cette étude sont le Front Polaire (PF) avec deux branches une de surface et une autre de subsurface, passant respectivement au nord des Kerguelen et par le Fawn Trough, et le front circumpolaire de l'Antarctique Sud (SACCF) au Sud du plateau des Kerguelen.

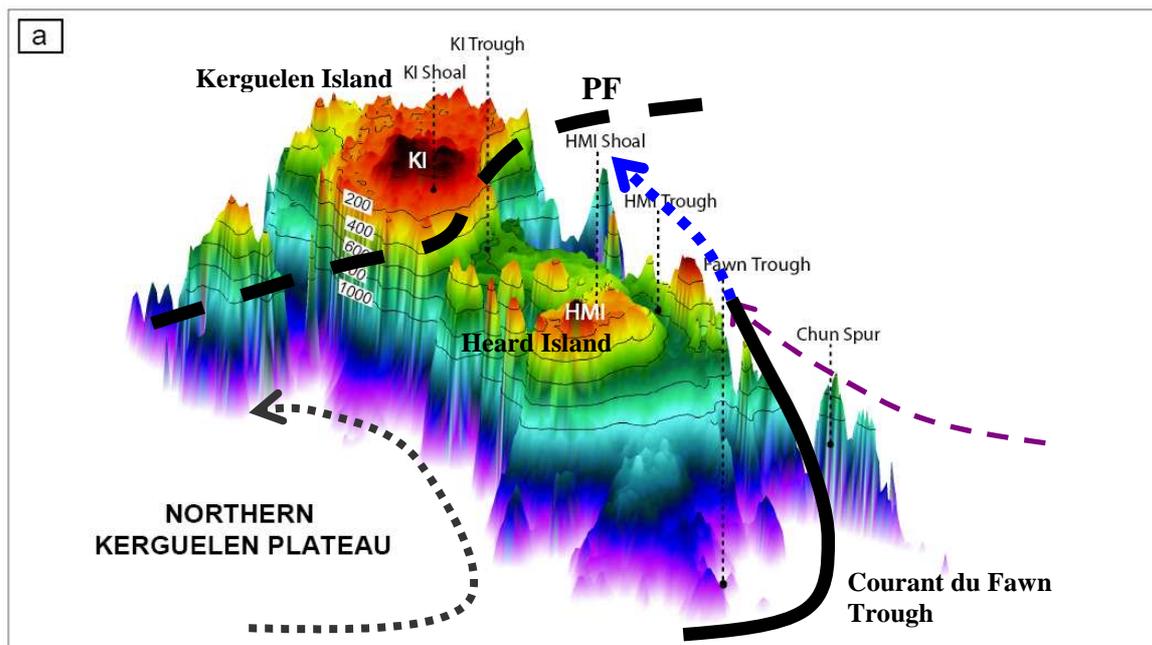


Figure 4 Représentation de la bathymétrie du plateau des Kerguelen avec les trajectoires des principales masses d'eau surimposées, issue de *Park et al., sous presse*.

Les principales masses d'eau caractéristiques de la région australe sont présentes dans notre zone d'étude (*Park et al., sous presse*), il s'agit essentiellement :

- En surface et sub-surface (entre 0 et 400 m), des eaux antarctiques de surface (AASW) riches en O_2 ($> 7 \text{ ml.L}^{-1}$) qui, en été, englobent la Couche de Surface Mélangée (SML) et les eaux d'hiver (WW), résidus des eaux hivernales précédentes piégées en sub-surface sous l'effet du réchauffement et de la diminution de la salinité liés aux changements saisonniers. Ces WW sont caractérisées par un minimum de température prononcé.
- Au dessous, entre 400 et 2600 m, se trouvent les eaux circumpolaires profondes (CDW), qui représentent une grande partie de la colonne d'eau. Les CDW se décomposent en deux masses d'eau : entre 400 et 1400 m se trouvent les CDW supérieures (UCDW) avec un minimum d' O_2 visible à mi-profondeur. Sous les UCDW, les CDW inférieures (LCDW), identifiables par un maximum en salinité, circulent entre 1400 m et 2600 m.
- Enfin, entre 2600 m et les fonds océaniques, les eaux abyssales les plus répandues dans la région australe sont les eaux antarctiques de fond (AABW), reconnaissables à leur très faibles températures (négatives), leur salinité décroissante et l'augmentation en O_2 près du fond.

II.3. Description biogéochimique

Le projet KEOPS a permis d'explorer les différents aspects du bloom des Kerguelen (encadrée en rouge sur la **Figure 5**) et de la fertilisation naturelle des eaux par le fer à travers une étude très diversifiée : analyses physiques (température, salinité, courants), biologiques (phyto et zoo-planctons, bactéries), biochimique (cycles du C, de la Si et du N) et la géochimie marine à travers une approche multi-traceurs (Barium, Terres Rares, Radium, Thorium, ...).

Dans cette partie, nous vous proposons de retracer les principaux résultats obtenus pour l'analyse biogéochimique de KEOPS. La partie physique (hydrologie), quant à elle, sera traitée de façon plus détaillée dans le Chapitre III *Partie 2*.

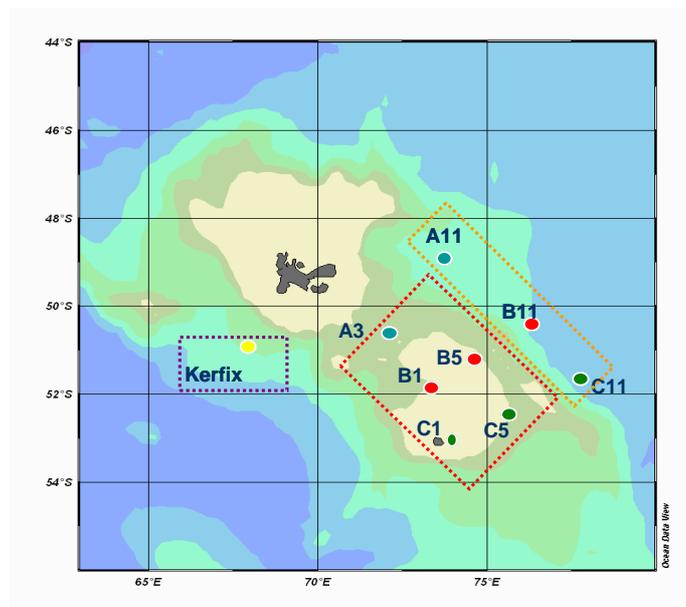


Figure 5 : Les principales stations étudiées dans le cadre de l'analyse multi-traceurs de KEOPS

a) *Le fer et Mn dissous (Blain et al., Sarthou et al., sous presse, Blain et al., 2007)*

L'objectif principal du projet KEOPS est l'étude du fer sous ces différentes formes dissoute et particulaire. Les concentrations moyennes de fer dissous (DFe) sont faibles dans les eaux de surface sur et hors plateau (0.09 nM et 0.07 nM respectivement) et similaires aux concentrations observées dans les eaux de surface d'autres régions de l'Océan Austral. En dessous de la zone euphotique, les concentrations en DFe augmentent au dessus du plateau (~0.35 nM) à 500 m alors qu'elles restent assez faibles pour les stations hors plateau avec ~0.18 nM à 600 m. Au dessus du plateau, les profils de fer montrent généralement une augmentation linéaire du DFe avec la profondeur.

Ces apports de fer au dessus du plateau ne semblent pas avoir pour origine, ni les contributions des rivières car le PF isole les îles Kerguelen du reste du plateau, ni les apports éoliens de poussières de fer qui apparaissent négligeables. En effet, dans l'Océan Austral, les apports de fer par les poussières atmosphériques ne sont que d'environ 6% (Jickells et al., 2005, Blain et al. 2007). Des apports de fer depuis l'île de Heard sont très probables et estimés à ~100.000 T.an⁻¹ (Zhang et al., sous presse, van Beek et al., sous presse); cependant les premiers résultats de F. Chever sur le « fer total dissous » (TDFe) semblent indiquer que ces apports sont essentiellement sous forme de colloïdes réfractaires, considérés comme non assimilables (de Baar et al., 2005).

L'hypothèse forte retenue dans ces articles serait qu'une fraction importante du fer alimentant les eaux de surface du plateau serait diffusée depuis le bas de la colonne d'eau. La forte activité des ondes internes sur le plateau contribuerait en outre à amplifier la re-suspension de matériel fraîchement déposé (par exemple des frustules de diatomées) qui serait alors dissous dans la colonne d'eau. Cependant ces apports verticaux ne sont pas suffisants pour répondre à la demande du phytoplancton. D'autres apports de fer peuvent aussi être envisagés, comme par exemple, la dissolution de fer particulaire lithogène (PFe_{litho}), (Frew et al., 2006) et/ou la réalimentation saisonnière par mélange avec les eaux d'hiver (Winter Water) (Blain et al., 2007).

A la différence du fer, les profils de Mn dissous (DMn) présentent des maxima aux profondeurs intermédiaires au dessus du plateau et diminuent avec la profondeur pour atteindre des valeurs très faibles près du fond. Ces maxima peuvent être assimilés à de la

désorption de Mn particulière et donc suggérer que le milieu étudié bénéficie de conditions peu oxydantes liées à une forte activité bactérienne.

b) *La production exportée (Savoye et al., sous presse, Blain et al., 2007)*

Savoye et al., sous presse, Blain et al., 2007 ont montré que, lors de la campagne KEOPS, la production de Carbone exportée (POC export) était deux fois plus importante au dessus du plateau qu'aux stations hors plateau et que cette tendance était confirmée par l'analyse du DIC, carbone inorganique dissous.

A la station A3, par exemple, l'export de POC représente 30 % de la production primaire. Les valeurs moyennes des excès de POC exporté et d'apport de DFe ont permis l'estimation des efficacités de séquestration C/Fe de 70 000 mole/mole, soit 5 fois plus grandes que lors des fertilisations artificielles. Cette estimation bien que donnée à titre indicative, car de nombreuses incertitudes existent encore, suggère donc un écart dans la capacité de stockage (d'export de C) entre les fertilisations naturelle et artificielle et semble affectée par des variations saisonnières. Cette différence d'efficacité de séquestration peut s'expliquer par un fort découplage entre les cycles du C et du fer, lié soit : 1) par la différence de chaînes microbiennes et d'assemblages des phytoplanctons, et par delà, des différences dans la respiration bactérienne (re-minéralisation) et des exports de C différents, 2) par l'injection différente de fer dans l'océan, qui induira dans de nombreux cas d'injection artificielle, à la perte (80-95%) du DFe ajouté (*Savoye et al., sous presse, Blain et al., 2007*).

c) *Les nutritifs et la chlorophylle (Mosseri et al., sous presse)*

Sur la **Figure 6**, représentant la *Chl a* (totale) dans le cadre du projet KEOPS, la station de plateau A3 (échantillonnée en plusieurs visites) en plein cœur du bloom présente des concentrations de *Chl a* presque 5 fois plus élevées que celles des stations hors plateau et donc hors bloom (A11 et Kerfix).

La **Figure 7** montre les principaux nutritifs mesurés pendant la campagne KEOPS. Les stations représentatives de la zone HNLC ont des teneurs en acide silicique Si(OH)_4 et phosphates (PO_4^{3-}) beaucoup plus élevées dans la couche euphotique entre 0 et 125 m que celles des stations de plateau. Les concentrations de nitrates (NO_3^-) sont environ deux fois plus faibles dans les 100 premiers mètres sur le plateau qu'aux stations HNLC.

A la station A3, au coeur du bloom, les eaux de surface sont fortement appauvries en Si(OH)_4 atteignant des concentrations limitantes, alors que la diminution concomitante des concentrations de (NO_3^-) est plus faible, n'atteignant pas des valeurs limitantes pour la productivité biologique. Ce découplage entre la silice et l'azote est représentatif des zones sub-antarctiques où la silice est appauvrie préférentiellement aux nitrates et est en accord avec l'observation dans l'Océan Austral d'un gradient Nord/Sud de Si-N (*Trull et al., 2001*). En effet, les larges diatomées (*Armand et al., sous presse*) utilisent préférentiellement le NH_4^+ , limitant la soustraction de NO_3^- , situation classique des systèmes HNLC limités en fer (*Mosseri et al., sous presse*). Le découplage des cycles de la Si et du C de celui du N pourrait ainsi s'expliquer par une utilisation prépondérante de l'azote recyclé par le phytoplancton et ainsi souligner une modification de l'efficacité du pompage biologique du C sur le plateau, dans la zone fertilisée naturellement, avec un pompage biologique qui serait relativement faible en A3 (environ 25% comparé à 13% dans la région HNLC en C11). Comme souligné par *Sarmiento et al., (2004)*, cette différence d'efficacité de pompage biologique pourrait s'expliquer par les faibles apports de fer dans cette région, modifiant ainsi le rapport fer/nutritifs et donc la capacité du phytoplancton à intégrer les nutritifs.

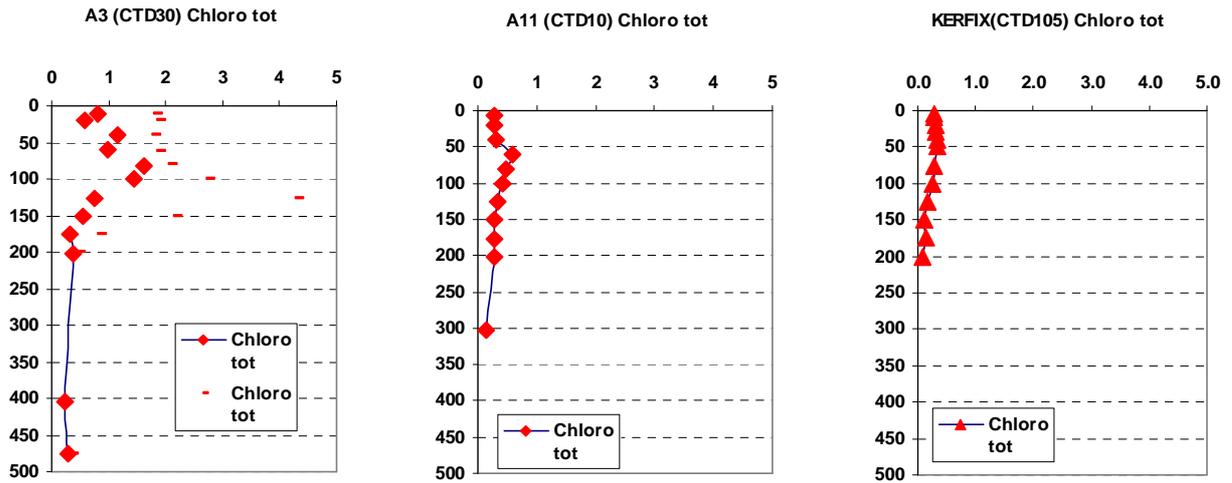


Figure 6 : Concentration en Chlorophylle totale (μgL^{-1}) aux stations A3 (bloom), A11 et Kerfix (HNLC).

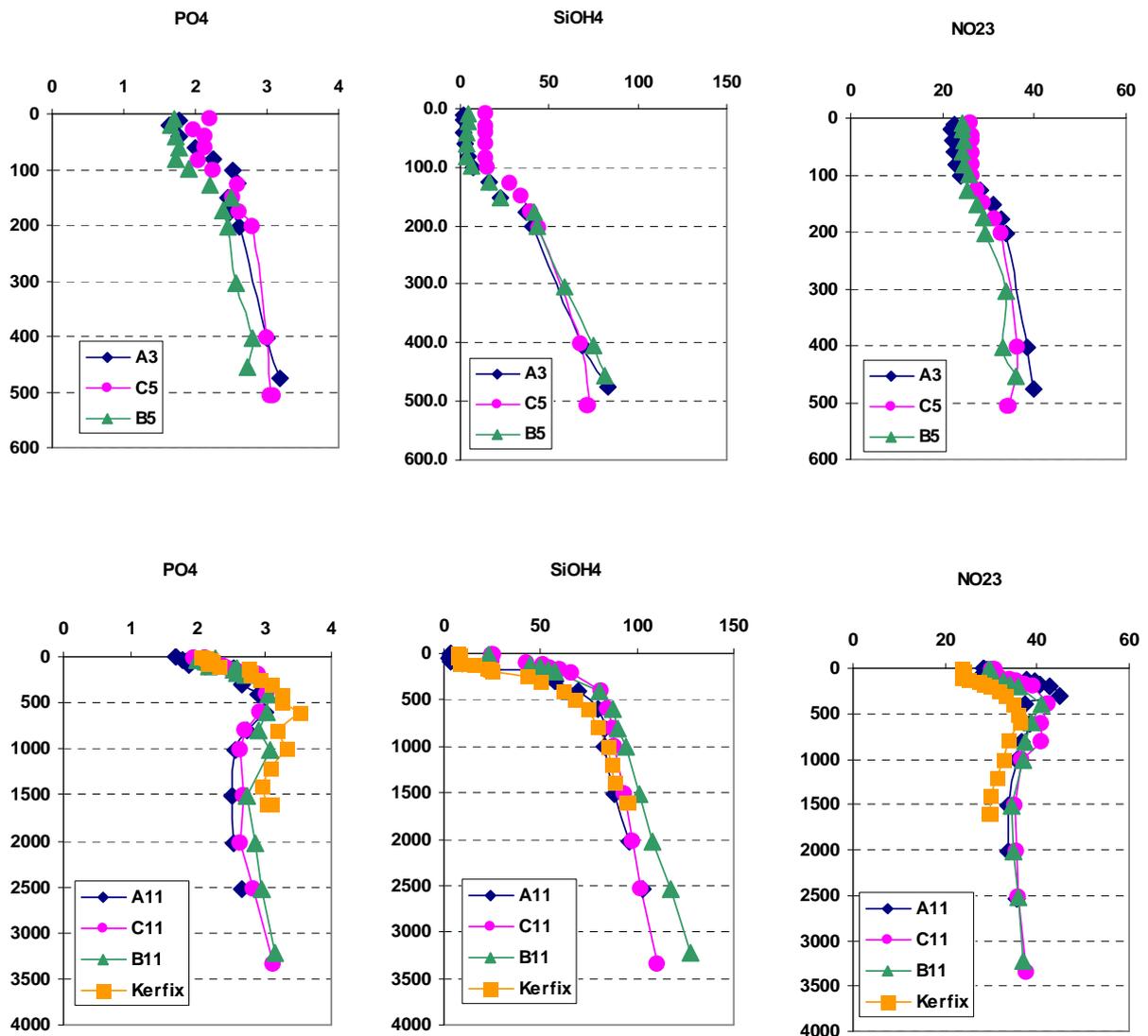


Figure 7 : Profils des concentrations des phosphates, acide silicique et nitrates (en μM) aux stations de plateau et hors plateau.

d) *La silice biogène (Mosseri et al., sous presse)*

La silice biogène particulaire (BSi) présente des concentrations plus élevées, supérieures à $3 \mu\text{mol.L}^{-1}$, dans les eaux de surface au dessus du plateau des Kerguelen dans la zone de bloom. A la station A3, la couche comprise entre 100 et 150 m est caractérisée par un maximum de BSi ($7 \mu\text{mol.L}^{-1}$) alors qu'en C11, des valeurs élevées ($5 \mu\text{mol.L}^{-1}$) sont observées entre 0 et 100 m.

La station C11 contraste avec les autres stations HNLC environnantes par ces fortes valeurs de BSi, dont la valeur intégrée sur les 200 premiers mètres correspond aux valeurs obtenues pour les stations de plateau B1 et B5. Toutefois, à la station C11, la production journalière et la consommation de Si restent 50 % plus faibles que celle de la station A3.

Les données de BSi et ses distributions dans la région des Kerguelen seront discutées de façon plus approfondie dans le Chapitre IV.

e) *L'écosystème marin : phytoplancton, zooplancton (Armand et al., sous presse, Sarthou et al., sous presse), bactéries (Obernosterer et al., sous presse)*

Les observations faites par ces auteurs montrent que le bloom observé au dessus du plateau des Kerguelen est principalement dominé par les diatomées et accompagné de stocks élevés de mesozooplanctons (copépodes). Les communautés phytoplanctoniques et la contribution de la biomasse sont bien distinctes entre la station A3, dans le bloom, et la station C11, région HNLC. De plus, des changements dans la taille des diatomées vers des espèces plus grandes ont été observés au cours des 25 jours de bloom à la station A3, alors qu'à l'extérieur du plateau, il n'y a pas eu de changement sensible. Dans toute la zone, les eaux de surface peuplées par des diatomées actives contrastent avec les eaux en dessous de 150 m, où la plupart des diatomées sont vieillissantes et se dégradent. Pour la plupart des stations, des maxima de biomasse étaient situés essentiellement dans les eaux de subsurface, excepté à la station C11, où ce maximum était localisé entre 80-100 m.

Obernosterer et al. (sous presse) ont montré que le plateau des Kerguelen était caractérisé par une forte activité bactérienne entraînant une importante respiration et donc reminéralisation dans les eaux de surface de la zone de bloom, confirmée par les observations de *Jacquet et al. (sous presse)*. La production de la matière organique dissoute issue des cellules de phytoplancton serait principalement basée sur l'activité de broutage de grandes diatomées, ce qui permettrait d'entretenir l'intense activité bactérienne au dessus du plateau.

f) *Les traceurs géochimiques (Jacquet et al., sous presse, Savoye et al., sous presse, van Beek et al., sous presse, Zhang et al., sous presse)*

Durant la campagne KEOPS de nombreux traceurs chimiques et isotopiques ont été étudiés afin de comprendre les processus biogéochimiques amenant des éléments fertilisants, dont le fer, dans les eaux de surface au dessus du plateau et capables d'entretenir le bloom d'une durée d'environ 4 mois.

Ainsi *Zhang et al. (sous presse)* ont étudiés les Terres Rares (REEs) en solution afin de tracer les possibles sources du fer et les trajectoires des masses d'eau. De fortes concentrations en REEs ont été trouvées dans la zone de bloom avec des anomalies très marquées en Eu (Europium) à la plupart des stations de plateau, suggérant la dissolution de matériel lithogène basaltique. Ces éléments peuvent être drainés par les faibles lignes de courants parcourant le plateau du Sud au Nord et ainsi provenir de l'érosion de l'île de Heard.

Un modèle 1D a été réalisé par ces auteurs afin d'estimer les apports minimum de Nd dissous sur le plateau (environ $89 \pm 20 \times 10^6 \text{ g(Nd).an}^{-1}$) et un apport de fer, simultanément amené avec le Nd, en a été déduit et s'élèverait à $100 \times 10^{12} \text{ g(Fe).an}^{-1}$. Ces apports assez importants de Nd et de fer dissous contrastent avec les faibles teneurs en fer observées dans les eaux de surface sur le plateau. Cette observation semble suggérer que le Nd ne peut être utilisé directement comme traceur pour le fer dissous dans l'océan. Cependant ce modèle souligne tout de même que la seule productivité ne peut engendrer l'appauvrissement en fer observé dans les eaux de surface du plateau, car dans tous les cas, ces apports seraient importants et le phytoplancton ne semblerait pas avoir la totalité de cet apport de fer à sa disposition. Ainsi, ces auteurs ont supposé que le fer amené sur le plateau pouvait être présent sous d'autres formes qu'en solution, par exemple, sous formes particulières ou colloïdales, ce qui serait en accord avec les mesures de fer total (TDFe) (*Sarthou et al., sous presse et travaux de F. Chever, non publiés*). Ces travaux soulignent les différences de spéciation du fer et des REEs dans l'eau de mer et la mesure prochaine des phases particulières et des compositions isotopiques de Nd devrait compléter cette étude.

van Beek et al. (sous presse) ont utilisés les isotopes du Radium (^{228}Ra , ^{226}Ra) pour mettre en évidence des sources de fer diffusé depuis le sédiment. Ainsi, les concentrations et profils de ^{228}Ra semblent suggérer que des eaux advectées horizontalement et provenant de l'île de Heard pourraient être à l'origine de l'enrichissement en fer et contribuer au maintien du bloom annuel observé au dessus du plateau des Kerguelen.

Le Barium particulière en excès (Ba_{xs}) analysé par *Jacquet et al. (sous presse)*, a servi comme traceur de la minéralisation de la matière organique, du C, dans la zone mésopélagique de re-minéralisation (twilight zone). Leur étude a montré que l'export de POC au dessus et en dehors du plateau n'était pas le même. Un export, en proportion, plus fort depuis la profondeur de 125 m vers le fond a été trouvé aux stations éloignées du plateau alors que dans les eaux de surface du plateau, une très forte re-minéralisation de la matière organique (liée à une intense activité bactérienne) a été observée.

Sur le plateau, la matière qui ne subit pas de re-minéralisation en surface sera moins efficacement re-minéralisée dans la couche mésopélagique. Ce manque de re-minéralisation dans la zone mésopélagique des stations du plateau pourrait être lié à la chute plus rapide de cellules de diatomées plus grandes qui échapperaient ainsi à la dégradation par les bactéries.

Savoie et al. (sous presse) ont étudiés le ^{234}Th en tant que traceur de l'export du POC, en étudiant le déséquilibre dans l'eau de mer entre cet isotope et le ^{238}U . L'utilisation de ce traceur a mis en évidence que bien que la production primaire soit jusqu'à 7 fois plus forte sur le plateau qu'aux stations HNLC, la différence de production exportée entre ces deux régions est moindre, avec seulement 2.4 fois plus d'export dans la zone de bloom. Ces auteurs ont conclu que cette différence était probablement due à une chaîne alimentaire bactérienne différente : sur le plateau, le broutage des meso-zooplancton serait faible et la re-minéralisation intense, alors que pour les stations du large, la plupart de la production exportée serait consommée par les nanoflagellés hétérotrophes.

L'essentiel

- Le plateau des Kerguelen constitue un laboratoire naturel unique pour étudier la fertilisation de l'Océan par le fer et les différents processus qui en découlent. La campagne KEOPS qui a eu lieu en fin d'été austral 2004-2005 est une campagne internationale ayant pour objectif de comprendre les mécanismes et de quantifier les flux de matière qui amènent le fer dans les eaux de surface du plateau des Kerguelen.

- La plupart des résultats déjà obtenus que ce soit pour la biologie, la physique ou la géochimie soulignent le contraste entre la zone de bloom localisée sur le plateau (station A3) et le pourtour du plateau, considéré comme zone HNLC. Le plateau, influencé par l'activité des ondes internes, présente des eaux de surface appauvries en DFe et en Si(OH)_4 , une domination du bloom par les diatomées avec un accroissement de la taille des diatomées au cours du bloom et une très forte activité bactérienne (respiration très intense). Il est très probablement soumis à des apports lithogènes (et donc de Fe) significatifs, par l'advection d'eaux enrichies depuis le Sud du plateau (région de Heard) vers le Nord Est. Cependant, la bio-disponibilité de ce fer ainsi injecté est discutable.
- En revanche, pour les stations situées sur l'escarpement du plateau ou au large, les concentrations de *Chl a* sont faibles et celles des nutriments élevées. Même si la production primaire est plus importante au dessus du plateau, la production exportée (*Jacquet et al., sous presse*) depuis la couche euphotique vers les couches plus profondes est en proportion plus importante au large (45 %) que sur le plateau (~20%): il semble donc que l'export y soit plus efficace pour séquestrer le carbone en profondeur.

Vers Chapitre Traceurs

Nous proposons d'utiliser les éléments chimiques de la série de désintégration de l'U, le Protactinium et le Thorium, comme traceurs de la dynamique des particules et de l'histoire des masses d'eau dans le sillage des Kerguelen.

CHAPITRE I PARTIE 2

LES TRACEURS GEOCHIMIQUES : ^{230}Th ET ^{231}Pa

I. Que sont-ils ?

Le thorium et le protactinium appartiennent à la famille des actinides, qui sont les 15 éléments de la septième période de la classification périodique de Mendeleiev, allant de l'actinium au laurentium. Tous les actinides sont radioactifs, l'actinium, le thorium, le protactinium et l'uranium sont les seuls radionucléides présents naturellement dans l'environnement.

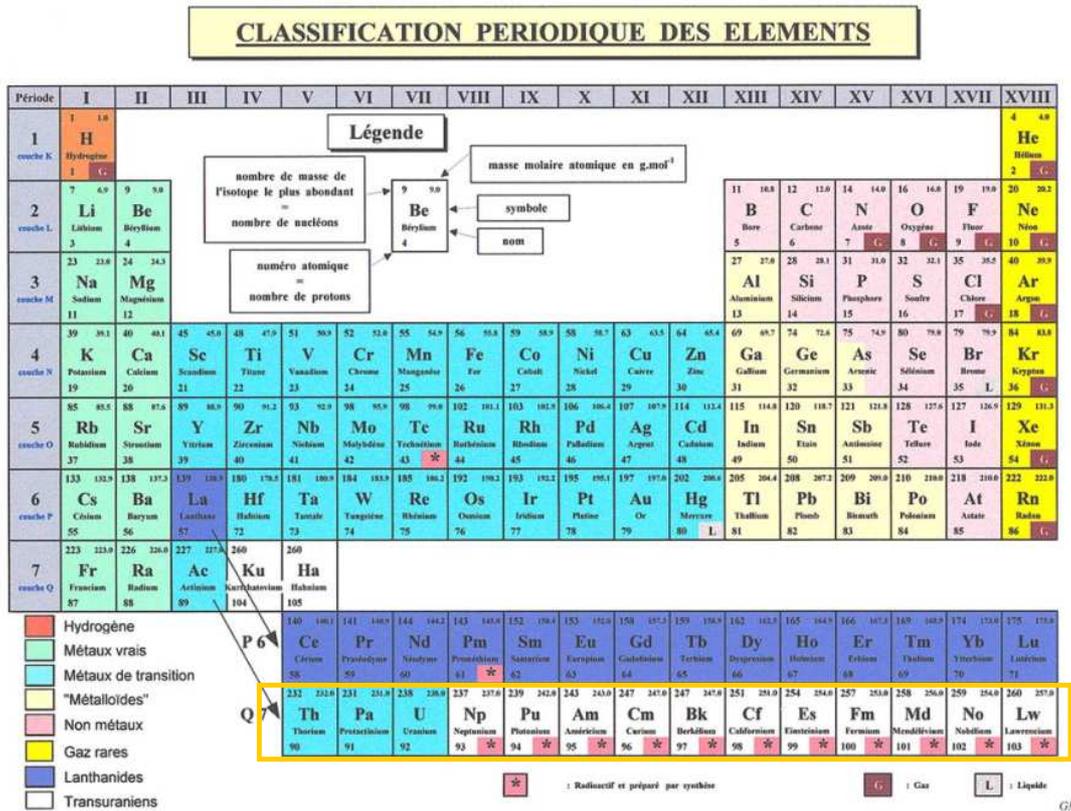


Figure 1 Classification périodique de Mendeleiev avec les actinides représentés dans la 7^{ème} période (cercle jaune)

Le ²³⁰Th et le ²³¹Pa sont donc produits directement dans l'océan, par désintégration spontanée d'un isotope « père » (²³⁴U, ²³⁵U) qui produit donc un nouvel isotope « fils » accompagné de l'émission de différents types de rayonnements (α, β, γ).

Ainsi si un isotope « père » se désintègre en donnant naissance à un isotope radioactif « fils », les périodes des « fils » étant plus courtes que celles des « pères », on peut écrire l'équation d'évolution de l'isotope produit comme étant :

$$\frac{dN_t}{dt} = -\lambda N_t + P_t \quad \text{Équation 1}$$

Où P_t est le taux de production de l'isotope « fils », λ est la constante de désintégration de l'isotope produit, définie par l'équation $\lambda = \frac{\ln 2}{T}$, T est la période de demi-vie de l'isotope « fils » et N_t son nombre d'atomes. Dans le cas d'une production constante, on trouve alors comme solution à cette équation :

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} + \frac{P}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad \text{Équation 2}$$

Dans cette équation, si t est grand devant λ, alors e^{-λt} tend vers 0 et le nombre d'atomes de l'isotope « fils » devient :

$$N_t = \frac{P}{\lambda} \quad \text{Équation 3}$$

Ainsi, le taux de production de l'isotope fils (²³⁰Th ou ²³¹Pa) est imposé par le taux de désintégration de l'isotope père (²³⁴U ou ²³⁵U respectivement) et si rien ne vient perturber le système, un équilibre sera atteint entre l'isotope père et le fils, c'est ce qu'on appelle l'équilibre séculaire.

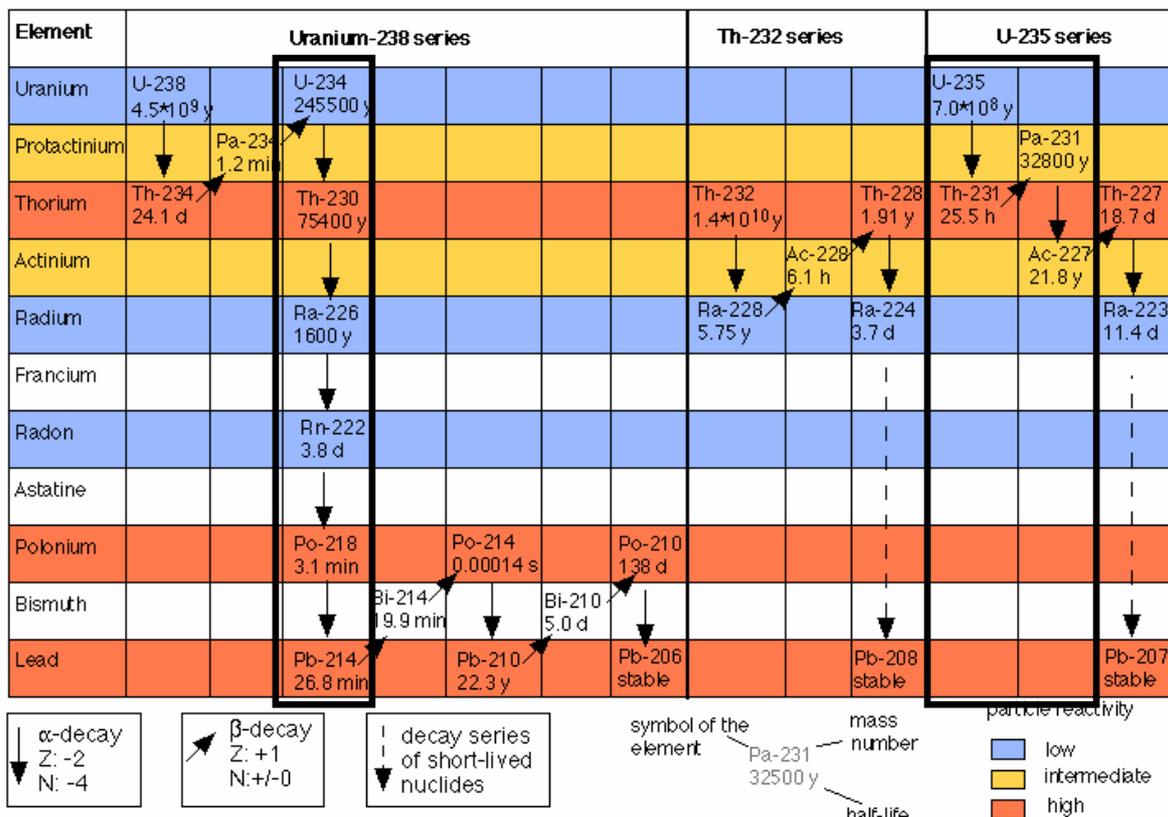


Figure 2 Schéma des 3 séries de désintégration de l'uranium et du thorium, issu du site web de l'AWI à Bremerhaven (http://www.awi.de/en/research/research_divisions/geosciences/marine_geochemistry/natural_radionuclides_and_geotraces/)

Le thorium (²³⁰Th) et le protactinium (²³¹Pa) sont des éléments radioactifs à longue période, tous deux produits à un taux constant par désintégration radioactive de deux isotopes de l'Uranium (²³⁴U et ²³⁵U respectivement), leurs temps de demi-vie sont du même ordre de grandeur, 75 380 ans pour le ²³⁰Th et 32 760 ans pour le ²³¹Pa et bien inférieurs à ceux de leurs pères (T_{1/2} = 245500 ans pour le ²³⁴U et 7x10⁸ ans pour le ²³⁵U). Dans l'océan, l'Uranium étant très soluble, il a un comportement parfaitement conservatif et sa distribution suit celle de la salinité (Chen et al., 1986). Le fait que les isotopes « père » du ²³⁰Th et du ²³¹Pa aient cette propriété induit que la seule source majeure de ces traceurs est interne à l'océan et uniforme au sein de celui-ci. Leurs taux de production sont respectivement 0.56 fg/kg/an (ou 2.6x10⁻⁵

dpm/kg/an) et 0.0217 fg/kg/an (2.33×10^{-6} dpm/kg/an) et leur rapport de production, noté $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ est donc constant dans tout l'océan et égal à 0.093 (Nozaki et al., 1981, Bacon et Anderson, 1982).

L'uranium étant soluble, les rapports de demie-vie étant importants entre les « pères » et les « fils », les conditions d'équilibre séculaire sont réunies et - si rien ne vient perturber le système père/fils - on s'attend à ce que la distribution verticale de ces éléments soit à l'équilibre avec celle des isotopes pères, donc homogène avec la profondeur mais aussi peu variable entre les différents bassins océaniques dans lesquels U varie en fonction de la salinité (Chen et al., 1986)

Cependant, le système n'est pas fermé et en particulier la présence de particules marines au sein des masses d'eau (qu'elles soient d'origine interne comme externe au système océan) peut modifier la répartition ou la signature des différents éléments de la colonne d'eau. On observe donc des écarts par rapport à l'équilibre séculaire. C'est ce qui intéresse d'ailleurs les géochimistes, car ces déséquilibres apportent des informations sur les processus géochimiques ayant induit l'ajout ou la soustraction de l'isotope fils.

Le ^{230}Th et le ^{231}Pa sont très intéressants à cet égard, car, contrairement à leurs isotopes « pères », ces deux radionucléides ont une grande affinité pour les particules et sont soustraits de la colonne d'eau par adsorption sur les particules ou par des processus chimiques de scavenging à l'échelle d'une dizaine d'années (pour le Th) et de plusieurs dizaines d'années (pour le Pa).

Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser plus en détail à ce processus de scavenging en se basant sur le ^{230}Th , élément fortement insoluble et très réactif vis-à-vis des particules. Cependant, tous les processus décrits dans le cas du ^{230}Th peuvent être appliqués au ^{231}Pa car leur comportement dans l'eau de mer est très semblable, si ce n'est que le ^{231}Pa a une affinité pour les particules plus faible que celle du ^{230}Th , mais nous y reviendrons plus tard.

II. Les modèles de scavenging

II.1. Le modèle irréversible

Le ^{230}Th est très réactif vis-à-vis des particules et son faible temps de résidence dans l'eau de mer relatif au scavenging limite son advection horizontale vers des zones de forts flux de particules.

Ainsi, les premiers modèles réalisés (Krishnaswami et al., 1976b, Bacon et al., 1976) afin de reproduire le comportement du ^{230}Th dans l'eau de mer étaient essentiellement basés sur la production *in situ* à taux constant et uniforme de cet élément par désintégration de l' ^{234}U et sa soustraction irréversible de la colonne d'eau par les particules chutant vers le sédiment. Au vu de la forte insolubilité du ^{230}Th , ce processus de scavenging était supposé irréversible : le ^{230}Th s'adsorbant sur les particules qui peuvent former des agrégats sédimentant alors plus vite au fond de la colonne d'eau (cf. **Equation 4 et Figure 3**, modèles I et II). Les profils de ^{230}Th dissous attendus par ces modèles étaient donc de très faible concentration (Th soustrait dès que produit), avec une distribution homogène avec la profondeur, alors que pour le ^{230}Th particulaire, on s'attendait à une augmentation linéaire avec la profondeur, de pente plus ou moins élevée en fonction de la vitesse de chute des particules et donc de leur taille. Dans le modèle II, présenté ci-dessous, il est même supposé que les particules soustraient très vite le ^{230}Th et sédimentent très vite, laissant peu de chances au ^{230}Th particulaire d'être présent dans la colonne d'eau.

Le modèle I « irréversible », se traduit pour le ^{230}Th particulaire à l'état stationnaire et en négligeant la diffusion verticale et l'advection verticale par l'équation suivante:

$$\frac{\partial {}^{230}\text{Th}_p}{\partial t} = k_1 {}^{230}\text{Th}_d - \lambda {}^{230}\text{Th}_p - S \frac{\partial {}^{230}\text{Th}_p}{\partial z} = 0 \quad \text{Équation 4}$$

Dans cette équation, les termes ^{230}Th , avec les notations d et p , correspondent respectivement aux concentrations de ^{230}Th en solution et dans les particules (en g/g), t est le temps, λ la constante de désintégration du ^{230}Th , S est la vitesse de chute des particules (m.an^{-1}), z la profondeur et k_1 le coefficient d'adsorption sur les particules (en an^{-1}).

Le terme de désintégration du ^{230}Th peut être négligé ($\lambda C_p \approx 0$ car $T_{1/2} = 75\,380$ ans) dans l'**Equation 1** et, en ne considérant que la soustraction du Th de la colonne d'eau (dimension verticale), on déduit assez facilement la relation suivante:

$${}^{230}\text{Th}_p = \frac{P_d}{S} z \quad \text{Équation 5}$$

Où P_d est le taux de production du ^{230}Th à partir du ^{234}U (égal à 0.56 fg/kg/an).

L'évolution des concentrations de ^{230}Th dissous, à l'état stationnaire et en conservant les approximations décrites précédemment, s'écrit alors, selon la relation suivante :

$$\frac{\partial {}^{230}\text{Th}_d}{\partial t} = P_d - (\lambda + k_1) {}^{230}\text{Th}_d = 0 \quad \text{Équation 6}$$

On en déduit ainsi l'équation suivante pour le dissous:

$${}^{230}\text{Th}_d = \frac{P_d}{\lambda + k_1} \quad \text{Équation 7}$$

Dans le cas du modèle II « irréversible avec chute rapide des particules », avec une constante d'agrégation des petites particules sur les plus grosses, noté k_2 , la relation d'échange entre ^{230}Th dissous et particulaire s'écrit suivant l'équation:

$$\frac{d {}^{230}\text{Th}_p}{dt} = k_1 {}^{230}\text{Th}_d - (\lambda + k_2) {}^{230}\text{Th}_p = 0 \quad \text{Équation 8}$$

On en déduit alors :

$$\frac{{}^{230}\text{Th}_p}{{}^{230}\text{Th}_d} = \frac{k_1}{\lambda + k_2} \quad \text{Équation 9}$$

Et l'évolution des concentrations de ^{230}Th particulaire avec la profondeur sera définie par :

$$k_1 {}^{230}\text{Th}_d - (\lambda + k_2) {}^{230}\text{Th}_p - S \frac{\partial {}^{230}\text{Th}_p}{\partial z} = 0 \quad \text{Équation 10}$$

Pour le modèle II, la relation régissant l'évolution du ^{230}Th dissous sera la même que celle précédemment décrite pour le modèle I et en appliquant les mêmes approximations et en considérant l'équilibre entre la production du ^{230}Th et sa perte par adsorption, la distribution du ^{230}Th dissous doit être constante avec la profondeur et peut s'écrire sous la forme suivante :

$${}^{230}\text{Th}_d = \frac{P_d}{\lambda + k_1} \quad \text{Équation 11}$$

Les **Equations 7** et **11** montrent que ces modèles prédisent une distribution homogène verticale du ^{230}Th dissous avec la profondeur. L'**Equation 10** suggère que la distribution du

$^{230}\text{Th}_p$ sera proportionnelle à celle du $^{230}\text{Th}_d$ et dépendante du rapport $k_1/(\lambda+k_2)$. Pourtant, les mesures de terrain ont contraint une sérieuse révision de ces modèles.

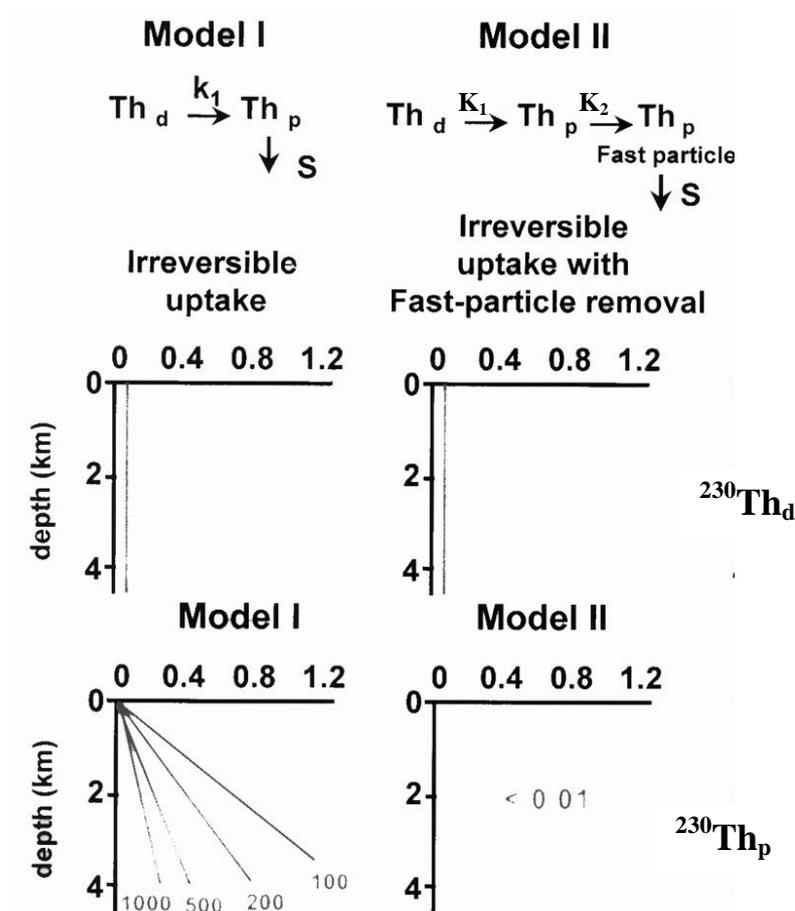


Figure 3 Modèles I (gauche) et II (droite) du scavenging irréversible pour le ^{230}Th dissous ($^{230}\text{Th}_d$, en haut) et le particulaire ($^{230}\text{Th}_p$, en bas). Le modèle I correspond à l'adsorption irréversible du ^{230}Th sur les particules puis sédimentation alors que le modèle II tient compte d'une agrégation des petites particules et d'une sédimentation plus rapide (d'après Bacon et Anderson, 1982).

II.2. Les premières données de dissous : vers un modèle de scavenging réversible

Les premiers profils de ^{230}Th particulaire furent établis en 1976 par *Krishnaswami et al., 1976b (Figure 4)* et montrèrent des distributions de ^{230}Th augmentant linéairement avec la profondeur en accord avec la notion de scavenging du Th par les particules chutant dans la colonne d'eau. Ce n'est finalement qu'au début des années 80, avec l'amélioration des techniques d'échantillonnage et d'analyses, que d'autres profils notamment en dissous (**Figure 4**) ont pu être établis (*Nozaki et al., 1981, Bacon et Anderson, 1982, Mangini et al., 1983, Huh et Beasley, 1987*). Ces premiers profils de ^{230}Th dissous révélèrent que le modèle de scavenging irréversible était inadapté pour reproduire les distributions réelles de cet élément dans l'océan. En effet, les premiers profils établis montrèrent que le ^{230}Th sous ces deux phases, dissoute et particulaire, augmentent linéairement avec la profondeur.

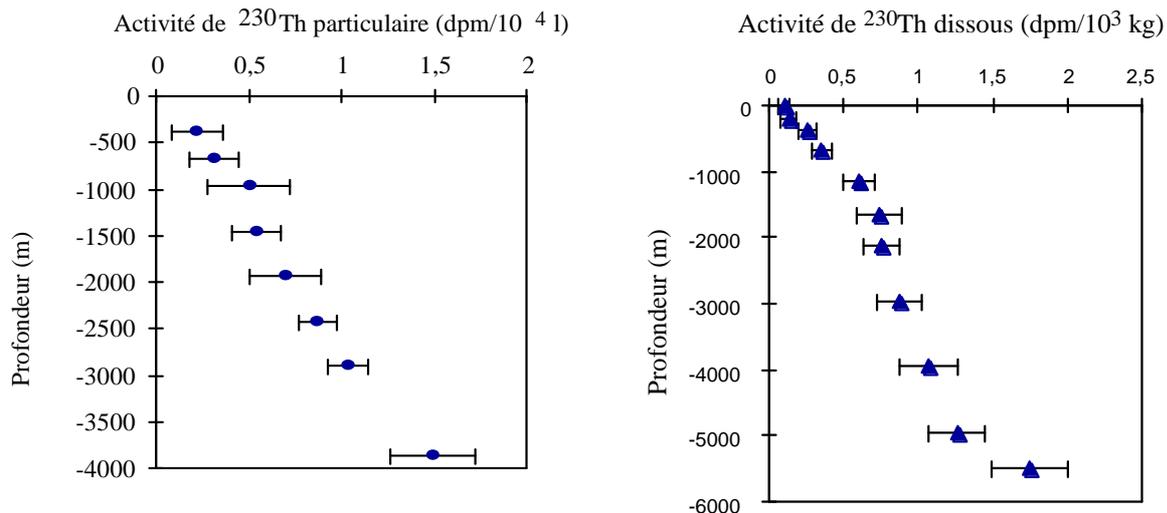


Figure 4 Premiers profils de ^{230}Th particulaire dans les eaux du Pacifique d'après *Krishnaswami et al., 1976* (figure de gauche) et de ^{230}Th dissous d'après *Nozaki et al., 1981* dans le Nord Ouest du Pacifique (figure de droite)

Pour expliquer la linéarité des profils de ^{230}Th dissous concomitante avec celle des profils de ^{230}Th particulaire (**Figure 4**), le processus de scavenging doit représenter une soustraction réversible de ces éléments par les particules (*Nozaki et al., 1981, Bacon et al., 1982, Nozaki et al., 1987, Clegg et al., 1991, Rutgers van der Loeff et al., 1993*), i.e que le ^{230}Th sous forme dissoute s'adsorbe sur des particules en suspension qui peuvent former des agrégats, mais que ces processus d'adsorption et d'agrégation s'accompagnent de processus inverses de désorption et désagrégation (cf. **Figures 5 et 6**, modèle III et **Equations 12**). Ce modèle propose donc un échange constant entre matière dissoute et particulaire, jusqu'à la chute définitive et sédimentation de la matière particulaire, emprisonnant alors les informations relatives aux processus de scavenging dans la colonne d'eau surplombante. En négligeant toujours l'advection et la diffusion, les équations régissant les distributions des concentrations du ^{230}Th dissous et particulaire dans le cas du modèle III « réversible », s'écrivent à l'état stationnaire sous la forme de :

$$\begin{aligned} \frac{d^{230}\text{Th}_d}{dt} &= P_d - k_1^{230}\text{Th}_d + k_{-1}^{230}\text{Th}_p = 0 \\ \frac{d^{230}\text{Th}_p}{dt} &= k_1^{230}\text{Th}_d - k_{-1}^{230}\text{Th}_p - S \frac{\partial^{230}\text{Th}_p}{\partial z} = 0 \end{aligned} \quad \text{Équation 12}$$

Où k_1 et k_{-1} sont respectivement les constantes d'adsorption et de désorption du ^{230}Th et sont exprimées en an^{-1} .

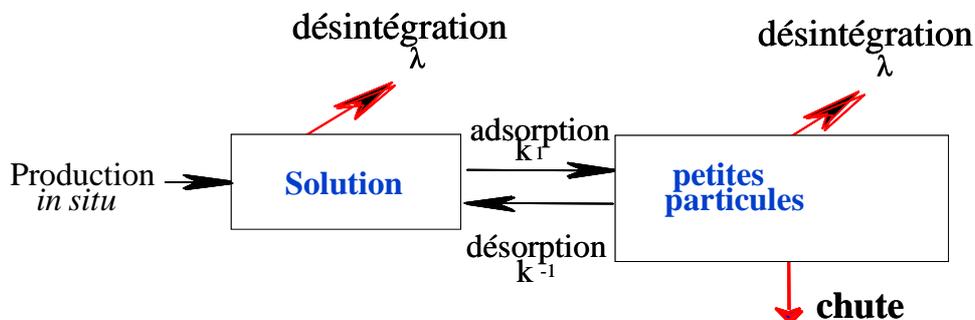


Figure 5 Schéma du modèle III de scavenging réversible

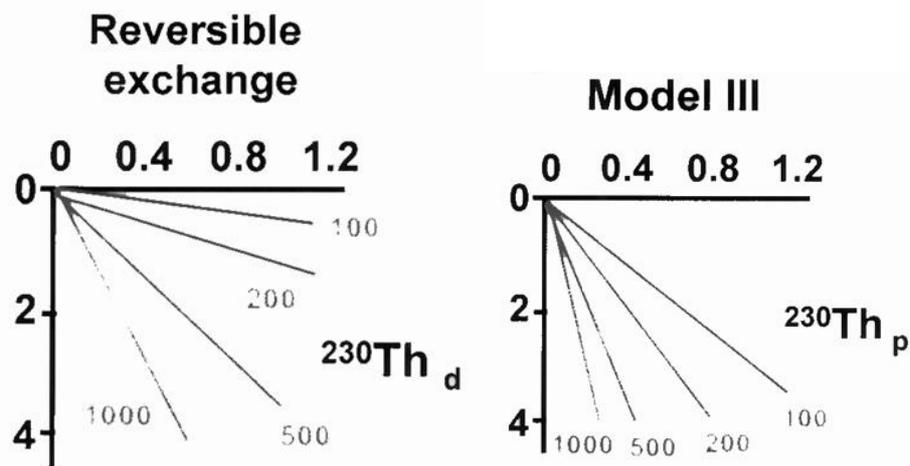


Figure 6 Distributions du ^{230}Th dissous ($^{230}\text{Th}_d$) et particulaire ($^{230}\text{Th}_p$) avec le Modèle III de scavenging réversible, avec une augmentation linéaire des deux profils lorsque la profondeur augmente (d'après Bacon et Anderson, 1982).

Les simulations du modèles deviennent beaucoup plus cohérentes avec la réalité de terrain, et les mesures de Th dans l'eau de mer ont alors pris un engouement énorme (malgré la difficulté des mesures) car on détenait un outil précieux pour déterminer la vitesse de chute des particules marines. Ceci étant, ce modèle « 1D » fait plusieurs hypothèses qui ne résisteront pas toujours à l'acquisition de nouvelles données : l'état stationnaire et l'absence d'advection et de diffusion, des processus qu'il est rare de pouvoir négliger en océanographie.

II.3. Des variations dans le modèle de scavenging réversible

Le processus de scavenging réversible se base sur le fait que le ^{230}Th à peine produit à la surface par désintégration de l' ^{234}U est soustrait à la colonne d'eau et une hypothèse généralement faite pour le modèle de scavenging réversible est que sa concentration dans l'eau de mer à la surface est nulle (Bacon et Anderson, 1982, Roy-Barman et al., 1996, Moran et al., 1997).

Cependant, au fur et à mesure que s'accumulaient les données de terrain, les géochimistes ont dû admettre que l'augmentation linéaire du ^{230}Th dissous et particulaire avec la profondeur, avec valeur nulle en surface, était plus l'exception que le cas général. En effet, si on s'intéresse aux profils de ^{230}Th obtenus dans l'Atlantique Sud par Rutgers van der Loeff et al. (1993) ou dans la mer du Labrador par Moran et al. (1997 et 2002) et à la compilation de données de ^{230}Th dans l'Atlantique Nord de Marchal et al. (2007), on remarque que l'activité de ^{230}Th n'est pas toujours nulle en surface si des apports extérieurs éoliens ou par les rivières ont lieu (Bacon et Anderson, 1982, Roy-Barman et al., 1996).

De même, ces auteurs et d'autres études plus récentes de Henderson et al. (1999), Okubo et al. (2007), Marchal et al. (2007) ont montré que la plupart des profils de ^{230}Th dissous présentent une augmentation linéaire avec la profondeur jusqu'aux environs de 1000 m de profondeur, en accord avec le modèle de scavenging réversible précédemment décrit (Bacon et Anderson, 1982, Nozaki et al., 1987). Cependant, pour de plus grandes profondeurs, il n'est pas rare de voir des profils appauvris ou enrichis sous l'effet de mélange/brassage océanique ou de l'advection (Rutgers van der Loeff et al., 1993, Vogler et al., 1998, Walter et al., 2001 et plus récemment Coppola et al., 2006). En effet, même avec son faible temps de résidence dans l'eau de mer, du ^{230}Th peut être transporté latéralement et ainsi tracer des processus de renouvellement des eaux, de ventilation ou de mélange de masses d'eau, comme ceci est représenté dans la Figure 7.

En effet, si le temps de retour à l'état d'équilibre est court, la distribution du ^{230}Th reflètera principalement le scavenging réversible du ^{230}Th avec les particules alors que si ce temps est long, la distribution du ^{230}Th pourra être influencée par des processus tels que l'advection ou la diffusion. Ainsi, le retour à l'équilibre (représenté par les flèches noires sur la **Figure 7**) dépendra du temps de résidence du ^{230}Th dans la colonne d'eau, de la profondeur mais aussi de la vitesse de chute des particules. Le retour vers une distribution linéaire sera donc d'autant plus long que la masse d'eau considérée est profonde, i.e qu'une masse d'eau profonde atteindra l'équilibre après un temps plus long que des eaux de surface. On pourra alors retracer et déterminer ces temps de ventilations très longs, ce qui n'est pas possible à l'aide des moyens physiques tels que les courantomètres, ni au moyen d'autres traceurs géochimiques. L'étude des distributions et cycles du ^{230}Th dans l'eau de mer suscitent donc un intérêt croissant chez de nombreux modélisateurs, tels que le montrent les derniers travaux de *Marchal et al. (2007)* sur la modélisation du ^{230}Th dans l'Atlantique Nord. Ainsi, ces auteurs ont montré, qu'en considérant une vitesse de chute des particules S de 600 m.an^{-1} , le retour à l'état d'équilibre pour une distribution appauvrie en ^{230}Th dans les eaux de fond (5000 m de profondeur) prendrait un peu plus de 8 ans.

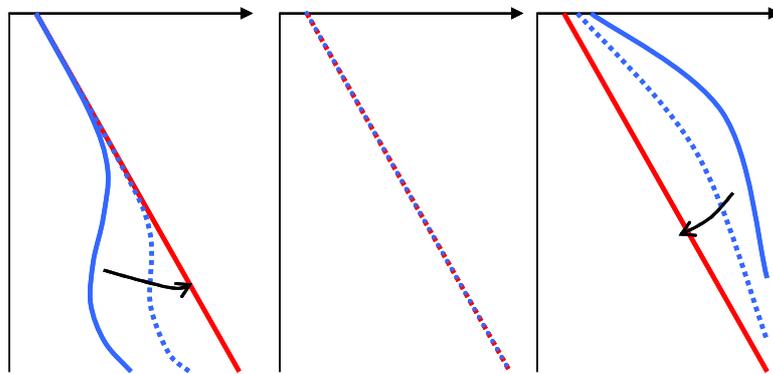


Figure 7 Les profils de ^{230}Th en fonction de la circulation des masses d'eau. La figure de gauche montre un appauvrissement par rapport à la situation d'équilibre (en pointillés, figure du milieu), ceci pouvant s'expliquer par de la ventilation des eaux et donc le mélange avec des eaux de surface plus pauvres en ^{230}Th ou des zones d'intensification du scavenging. Le retour à l'équilibre (flèches noires) se fera suivant le temps de résidence du ^{230}Th dans la colonne d'eau, la profondeur et la vitesse de chute des particules. Le profil de droite est convexe suggérant un mélange avec une eau plus riche en ^{230}Th , reflétant un upwelling des eaux profondes.

III. Le découplage $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$

Les différents processus auxquels le ^{230}Th est soumis dans l'eau de mer sous forme dissoute et particulaire, s'appliquent au ^{231}Pa . Ainsi, le ^{231}Pa est lui aussi soumis à un scavenging réversible dans la colonne d'eau et sa distribution avec la profondeur est généralement linéaire dans les 1000 premiers mètres mais pour les masses d'eau plus profondes, les profils peuvent être appauvris ou enrichis en fonction de l'advection latérale (*Anderson et al., 1983, Scholten et al., 1995, Choi et al., 2001, Walter et al., 2001, Edmonds et al., 2004, Thomas et al., 2006*).

Cependant, leur affinité différente pour les particules crée un fractionnement entre ces deux radionucléides. En effet, le ^{230}Th est beaucoup plus sensible au processus de « scavenging » par les particules et sera donc soustrait plus efficacement de la colonne d'eau que le ^{231}Pa . Ainsi leurs temps de résidence dans la colonne d'eau est différent : le ^{230}Th présente un temps de résidence dans la colonne d'eau de l'ordre de 10-40 ans alors que celui

du ^{231}Pa est de l'ordre de 50-200 ans (Broecker et Peng, 1982, Rutgers van der Loeff et al., 1993, Scholten et al., 1995, Moran et al., 2002). Ces temps de résidence dans l'eau de mer sont courts par rapport au temps de mélange des océans, mais aussi par rapport aux temps de demi-vie de ces éléments. Par conséquent, leur décroissance radioactive dans la colonne d'eau peut être négligée.

Le temps de résidence du ^{231}Pa par rapport au scavenging est tel qu'il peut être transporté par mélange océanique ou advection vers des zones de plus fortes productivités ou de plus forts flux particulaires (cf. **Figure 8**), tels que les marges océaniques ou les zones d'upwelling (Anderson et al., 1983, Nozaki et al., 1985, Yu et al., 2001, Scholten et al., 2005). Ce processus est plus connu sous le nom de « boundary scavenging », notion introduite pour la première fois par Spencer et al. (1981) et qui depuis fut souvent observée près des marges dans de nombreux bassins océaniques (Lao et al., 1992, Anderson et al., 1994, Walter et al., 1997, Santschi et al., 1999, Moran et al., 2002, Chase et al., 2002) et est aussi illustrée dans la **Figure 8** d'après Anderson et al. (1990).

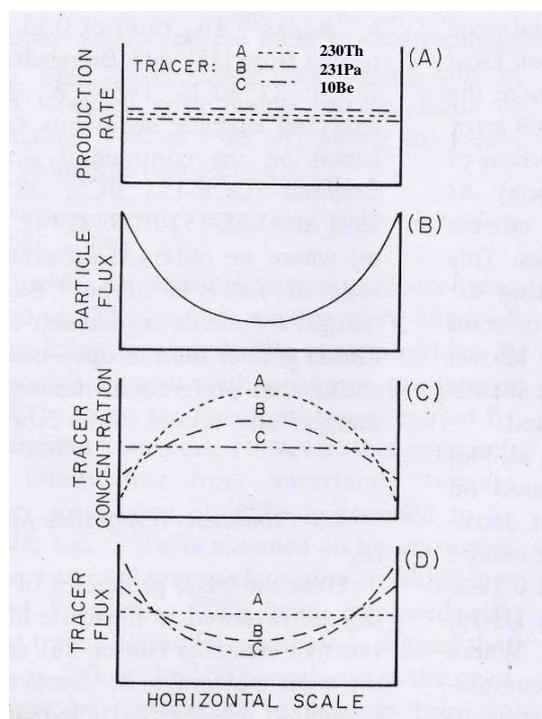


Figure 8 Schéma du Boundary Scavenging, issu d'Anderson et al., 1990. Sur la figure A, les taux de production de chaque radionucléide sont représentés comme constants à l'échelle horizontale d'un bassin océanique. Sur la figure B on voit que les flux particulaires sont plus importants aux marges et que ces régions de forts flux particulaires (marges, région d'upwelling) sont des zones de soustraction efficace du ^{230}Th mais aussi du ^{231}Pa (Figure C). Le temps de résidence du ^{231}Pa dans l'eau de mer permet au ^{231}Pa d'être advecté depuis le centre des gyres vers les marges et servira donc de traceur des flux de particules (Figure D).

Le rapport de production $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ de la colonne d'eau vers le sédiment peut donc varier (Kadko, 1983, Nozaki et al., 1985, François et al., 1993, Kumar, 1993) et être différent de sa valeur initiale, avec des valeurs plus faibles que 0.093, plus fréquemment observée dans les zones de faible flux particulaire telles que le centre des gyres et l'océan ouvert, où le ^{231}Pa est peu soustrait à la colonne d'eau par rapport au ^{230}Th .

En revanche, des valeurs supérieures à 0.093 seront observées dans les régions de forts flux de particules vers lesquelles le ^{231}Pa aura été advecté et soustrait plus significativement (Anderson et al., 1983, Yu et al., 2001).

IV. ^{230}Th et ^{231}Pa : Quels traceurs pour l'océan actuel ?IV.1. Le ^{230}Th

Le scavenging réversible du Th et par conséquent, les échanges « perpétuels » entre dissous et particules font de ce radionucléide un très bon traceur de la dynamique des particules dans la colonne d'eau. Il permet en effet de déterminer les vitesses de chute des particules et de quantifier les différents paramètres d'échanges entre la matière dissoute et particulaire.

De plus, nous avons aussi vu que cet élément - malgré son faible temps de résidence dans l'eau de mer - pouvait être soumis à du mélange océanique ou du transport horizontal et donc fournir des informations concernant les temps de ventilation des masses d'eau ou l'âge des eaux profondes (*Rutgers van der Loeff et al., 1993, Guo et al., 1995, Vogler et al., 1998, Coppola et al., 2006*).

IV.2. Le ^{231}Pa

Le ^{231}Pa a une affinité pour les particules moins grande que celle du ^{230}Th (coefficient d'absorption 10 fois plus faible), un temps de résidence dans l'eau de mer assez long et pourra donc être transporté horizontalement à l'échelle d'un bassin océanique vers des zones de plus fort flux particulaire. Cet élément radiogénique est reconnu comme traceur du boundary scavenging (*Santschi et al., 1999, Chase et al., 2002*) et comme pour le ^{230}Th , il permet d'estimer les temps de ventilation et les âges des masses d'eau (*Rutgers van der Loeff et al., 1993, Walter et al., 2001, Choi et al., 2001, Edmonds et al., 2004*).

Cependant, il est plus généralement utilisé pour le rapport du couple $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ (*Anderson et al., 1983, Nozaki et al., 1985, Moran et al., 2002, Edmonds et al., 2004, Thomas et al., 2006*), qui fournit en fonction de sa valeur une indication sur les transports latéraux entre différents sites d'études. De par la valeur du fractionnement entre ces deux radionucléides estimée à l'aide du rapport $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$, comme le montre la **Figure 9** ci-dessous, on peut obtenir des informations sur les flux particuliers, leur intensité mais aussi sur la nature des particules.

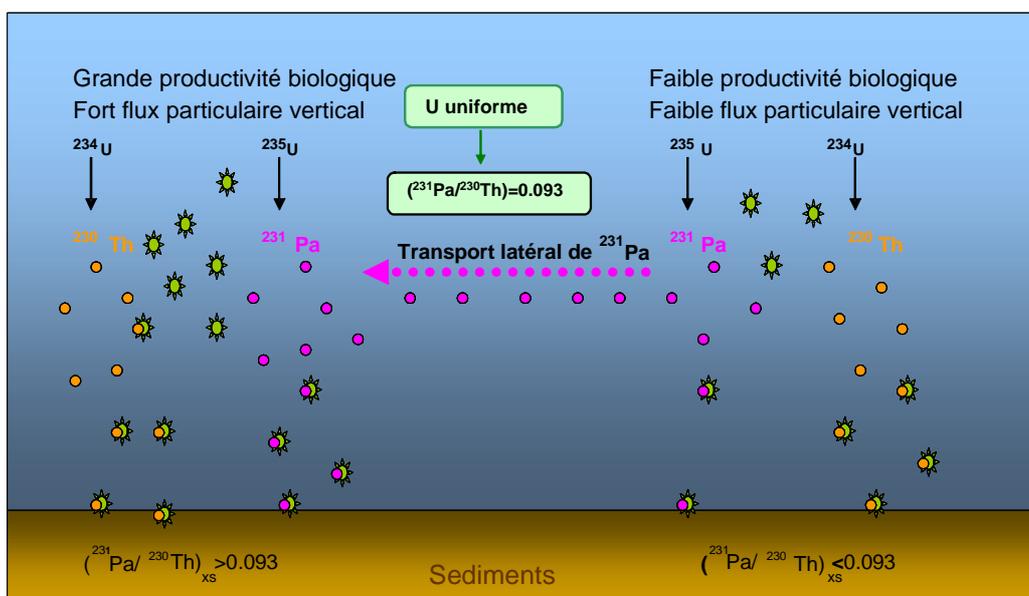


Figure 9 Le ^{230}Th et ^{231}Pa dans la colonne d'eau et les déviations observées par rapport à leur production *in-situ*, entre intérieur de l'océan et marges ou régions de forte productivité.

V. Les autres applications, non abordées dans cette étude

Du fait de leurs faibles activités dans l'océan et par conséquent des difficultés d'échantillonnage et d'analyses, peu d'études du $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ ont été effectuées dans l'eau de mer tant que des outils spectrométriques plus précis n'étaient pas disponibles.

Jusqu'à encore récemment, le couple $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ était essentiellement étudié dans les sédiments en tant que paléo-traceur de la circulation océanique, thermohaline (François *et al.*, 1993, Kumar *et al.*, 1993, Yu *et al.*, 1996, Marchal *et al.*, 2000, Dezileau *et al.*, 2003) et de la nature des flux et taux de sédimentation. En effet, la valeur du $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}/^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ (xs pour « en excès », i.e pour le ^{231}Pa et le ^{230}Th corrigé de la fraction liée à la désintégration de l'uranium présent dans le sédiment et donc ne reflétant pas la seule production de ces radionucléides dans la colonne d'eau), donne des informations sur l'histoire de la dynamique entre solution et particules dans la colonne d'eau surplombante. Ainsi, Marchal *et al.* (2000) ont analysé la circulation thermohaline dans l'Atlantique lors de la période Holocène et dans l'Océan Austral. Mais, comme nous décrirons plus amplement dans le Chapitre IV, cette étude du fractionnement Pa/Th et de son utilisation en tant que paléo-traceur dépend aussi de la composition chimique des particules et donc une interprétation du rapport Pa/Th seul dans les sédiments peut induire de mauvaises interprétations.

Ce couple est aussi utilisé afin de déterminer les efficacités de collection des pièges sédimentaires (Yu *et al.*, 2001, Scholten *et al.*, 2001) comme il a été fait dans la Mer de Ross par Fleisher *et al.* (2003) qui ont comparé les flux de particules des pièges à particules et les flux attendus, en analysant les écarts des rapports Pa/Th à la valeur initiale fixée par les taux de production de ces deux radionucléides. Il a été montré que ce fractionnement pouvait aussi dans une certaine mesure servir de proxy pour la productivité biologique, par exemple, à condition d'être éloigné des rides océaniques ou de sources thermales (Pichat, Thèse 2001).

Avant de terminer cette introduction sur les traceurs géochimiques, il est nécessaire d'introduire un autre traceur, isotope du Thorium, le ^{232}Th qui a aussi été analysé lors de cette étude.

VI. Le Thorium : ^{232}Th

L'étude de l'isotope non radiogénique dominant du Thorium, le ^{232}Th (Nozaki *et al.*, 1981, Huh et Bacon, 1985 *a et b*, Chen *et al.*, 1986) est indissociable de celle du ^{230}Th afin de documenter de façon exhaustive les processus d'échanges dissous/particulaire dans la colonne d'eau. Cet isotope, contrairement au ^{230}Th d'origine authigène, est l'isotope de départ d'une chaîne de radioactivité naturelle (Figure 2). Il est donc présent à la surface de la terre et érodé de celle-ci. Dans l'océan, il sera d'origine « externe », lithogène, très insoluble et principalement apporté sous forme particulaire, par les fleuves, les poussières atmosphériques, les marges et les fonds océaniques. Il permet donc de tracer les trajets de la plupart des apports lithogènes et en particulier des métaux d'origine continentale vers l'océan. Ainsi, on trouvera de fortes concentrations en ^{232}Th (Figure 10) dans les particules en surface ou vers le sédiment (Moran *et al.*, 1997, Trimble *et al.*, 2004). Cependant, Huh et Bacon, 1985, Venchiarutti *et al.*, *en révision* ont observé de fortes valeurs dans les concentrations de ^{232}Th dissous dans les eaux de subsurface (Figure 10). Ces maxima n'ont à ce jour pas d'explication, sans autre analyse complémentaire d'autres traceurs lithogènes ou d'informations sur les flux atmosphériques et fluviaux.

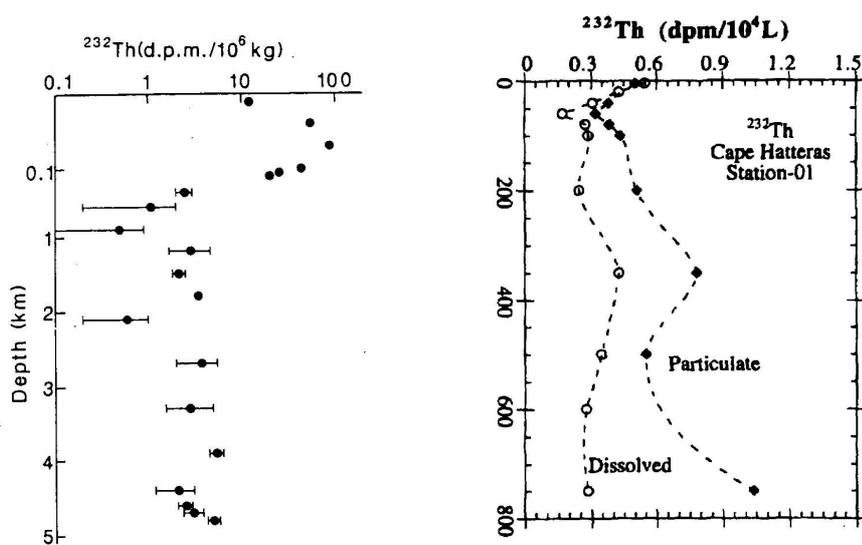


Figure 10 Profils de ^{232}Th dissous à l'Est de la Mer des Caraïbes d'après Huh et Bacon, 1985 et de ^{232}Th dissous et particulaire au Cap Hatteras d'après Guo *et al.*, 1995.

De plus, en tant que traceur lithogène, il permet de contraindre précisément la distribution du ^{230}Th authigène dans l'eau de mer. En effet, même si environ 99% du ^{230}Th est authigène, il a été montré (Banner *et al.*, 1990) qu'il était nécessaire de le corriger d'une possible contribution lithogène de ^{230}Th , ne serait ce que parce qu'un peu d'uranium se trouve dans les particules lithogènes et donc qu'il y a du ^{230}Th dû à la décroissance du ^{234}U . Cette correction est en générale effectuée à partir du rapport du $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U} = 3.8$ atome/atome dans la croûte terrestre d'après Banner *et al.* (1990) qui permet d'estimer ensuite du rapport du crustal défini par $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_{\text{litho}} = 4.4 \times 10^{-6}$ atome/atome (Banner *et al.*, 1990, Andersson *et al.*,

1995). Le ^{230}Th supporté, i.e corrigé de la contribution lithogène au signal de ^{230}Th issu de la colonne d'eau, est noté $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ et est estimé suivant l'équation suivante :

$$^{230}\text{Th}_{\text{xs}} = ^{230}\text{Th}_{\text{mesuré}} - ^{232}\text{Th}_{\text{mesuré}} \times \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right)_{\text{litho}} \quad \text{Équation 13}$$

Vers le chapitre suivant...

Désormais, comme le montrera cette étude, l'échantillonnage et les mesures de ces traceurs se sont significativement améliorés. Les données de ^{231}Pa et de ^{230}Th obtenues de nos jours permettent de mieux comprendre les processus d'échanges entre le dissous et les particules dans la colonne d'eau. Dans le cadre du projet KEOPS, les différents profils dissous et particulaire, de ^{230}Th , ^{232}Th et ^{231}Pa , présentés viendront illustrer quelques uns des différents processus que nous venons de vous décrire.

CHAPITRE II

PARTIE 1 METHODES ET ANALYSES

I. Echantillonnage

L'échantillonnage des traceurs géochimiques réalisé dans le cadre du projet KEOPS, a la particularité d'être un échantillonnage à « visée plurielle », l'objectif étant d'extraire les informations portées par plusieurs traceurs (Nd, Ra, Th, Pa) à partir d'un seul échantillon prélevé à une profondeur donnée. Cela signifie en particulier que l'échantillon provient des mêmes bouteilles de rosette pour tous les éléments permettant de garantir leur homogénéité. Le fait de mesurer tous ces éléments à partir du même échantillon permet aussi de réduire les volumes prélevés et le temps bateau. De plus, le volume commun de 30L améliore la résolution des mesures (plus de signal) et permet pour certains éléments de créer des duplicats. Enfin, les éléments étant échantillonnés suivant la même procédure, ceci permet une meilleure traçabilité de l'échantillonnage et des risques de contamination.

Cet objectif impose une technique de préconcentration commune à l'ensemble des traceurs. En effet, le Th et le Pa dissous sont plus couramment collectés en coprécipitant ces éléments avec des hydroxydes de fer (*Nozaki et al., 1985, Choi et al., 2001, Edmonds et al., 2004*) mais aussi en les récupérant par adsorption sur des cartouches de polypropylène recouvertes de MnO₂ (*Rutgers van der Loeff et al., 1993 et 1999, Scholten et al., 1995, Luo et al., 1995, Povinec et al., 2001*). Le Nd et les Terres Rares sont généralement coprécipités avec des hydroxydes de fer (*German et Elderfield, 1990, Bertram et Elderfield, 1993, Sharma et Wasserburg, 1996, Jeandel et al., 1998*). Cependant d'autres coprécipitations sont possibles : soit en suivant la méthode de *Piepgras et Wasserburg, (1987)* et en coprécipitant le Nd en présence d'hydroxydes de Mn, soit en utilisant des cartouches (C18) dopées par un complexant organique spécifique et montées en ligne, comme développé pour le Nd au sein de l'équipe de géochimie marine (*Jeandel et al., 1998*). Ainsi, le Th, le Pa et le Nd peuvent être coprécipités en utilisant des protocoles semblables, par exemple en les coprécipitant avec du fer ou du Mn. En revanche, les moyens de coprécipitation généralement utilisés pour le Ra - comme la coprécipitation avec du BaSO₄ (*Rutgers van der Loeff, 1994*) - ne sont pas efficaces pour coprécipiter ces éléments. Cependant, *Ghaleb et al., (2004)* ont montré que le Ra coprécipite quantitativement en présence de Mn et que cette coprécipitation pouvait être appliquée dans le cas de l'eau de mer à d'autres traceurs.

Nous avons par conséquent sélectionné une méthode de coprécipitation pour tous les traceurs avec des réactifs de Mn (KMnO₄ et MnCl₂), inspirée des travaux sur les différentes coprécipitations du Nd (*Piepgras et Wasserburg, 1987*), du Th et du Pa (*Rutgers van der Loeff et al., 1999, Lee et al., 2001, La Rosa et al., 2001*) et enfin du Ra (*Ghaleb et al., 2004*), afin de réaliser l'échantillonnage de la matière dissoute. La partie séparation par chromatographie ionique du protocole analytique sera plus amplement décrite dans ce Chapitre II, *Partie 2*.

I.1. Echantillonnage à bord

La collecte et les manipulations des échantillons d'eau de mer et particules réalisées en mer doivent répondre aux mêmes critères de propreté et de rigueur qu'à terre, où les échantillons sont précautionneusement manipulés dans des salles blanches. Ainsi, l'ensemble du matériel analytique et des équipements de bord est préalablement lavé par différents bains d'acides et, dans la mesure du possible, le laboratoire humide et les manipulations à bord sont aménagés pour réduire au maximum les pollutions externes.

Les échantillons de la campagne KEOPS ont été prélevés au dessus du plateau des Kerguelen dans la zone subantarctique indienne de l'Océan Austral. Les différents sites échantillonnés sont représentés sur la **Figure 1**. Le choix des sites d'échantillonnage a été

dicté par l'analyse journalière des images satellites MODIS et MERIS qui permettaient de localiser et suivre l'évolution du bloom au dessus du plateau, ainsi que par des critères dynamiques, les 3 sections occupées permettant de contraindre les principales masses d'eau, la géostrophie et les grandes lignes de la circulation sur la zone étudiée. A chacune de ces stations des prélèvements d'eau de mer et de particules ont été réalisés, ainsi que des relevés de pression partielle de CO₂, température, salinité, d'oxygène dissous et de fluorescence. Des données de transmission permittaient l'analyse de la néphélogéométrie, i.e la détection de zones de turbidité ou la présence de couches néphéloïdes.

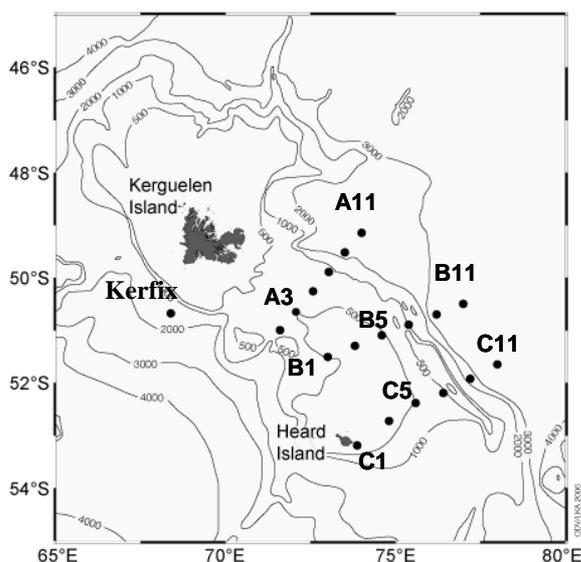


Figure 1 : Sites d'échantillonnage avec les 3 transects KEOPS effectués entre le 19/01/05 et le 13/02/05

I.2. Procédure d'échantillonnage de l'eau de mer

Neuf stations ont été échantillonnées pour l'analyse du Th et du Pa dans l'eau de mer : Sur le plateau (< 562 m), les 5 stations A3, B1, B5, C1 et C5 ont été sélectionnées. La station A3, située au cœur de la zone de bloom et visitée 5 fois lors de la campagne, a été échantillonnée à deux reprises pour le Th et le Pa. Les profils correspondant à la première visite sont issus de la CTD 33, effectuée les 23-24 janvier 2005 et notée A3-33 ; pour le deuxième échantillonnage, réalisé les 3-4 février 2005 lors de la CTD 77, le profil est noté A3-77.

Quatre stations profondes (de 1800 m à 3800 m), situées hors plateau, ont aussi été échantillonnées pour le Pa et le Th: Kerfix, A11, B11 et C11. Ces stations sont situées en partie hors de la zone de bloom et considérées comme des stations HNLC. Kerfix est localisée en amont du plateau alors que les 3 autres stations sont localisées sur l'escarpement Est du plateau le long d'un transect Nord-Ouest/ Sud-Est.

Les échantillons dissous ont été prélevés à l'aide d'une rosette équipée d'un profileur CTD SeaBird SBE19, sur laquelle sont montées 24 bouteilles Niskins de 12 L de la marque General Oceanics.

A peine collecté, l'échantillon est transvasé, sur le pont du navire, dans des containers polycarbonates de 30 L et pesés. Au moins 3 bouteilles Niskins sont donc nécessaires à l'obtention d'un échantillon à une profondeur donnée.

Les échantillons sont ensuite filtrés sur des membranes Durapore (Millipore) de diamètre 47 mm à travers un système de tuyaux Téflon et grâce à une pompe péristaltique. Ce système présente l'immense avantage d'éviter tout contact entre l'air du bateau et l'échantillon à filtrer. 50 pg de ^{229}Th et environ 140 fg de ^{233}Pa sont ajoutés en tant que traceurs, à l'eau de mer filtrée et laissée au repos pendant 12 h pour permettre l'homogénéisation de la solution. Les éléments chimiques de l'eau de mer sont coprecipités avec 375 μl de KMnO_4 à 60g/L et 150 μl de MnCl_2 à 400 g/L par ajout de NH_4OH . La solution agitée est laissée au repos pour homogénéisation pendant 24 h. Le co-précipité est ensuite isolé par filtration sur des filtres Durapore (0.65 μm) et Versapore (0.8 μm) de diamètres 142 mm.

Au total, 84 échantillons d'eau de mer ont été collectés pour l'analyse de Th et du Pa, et 3 blancs de filtres ont été réalisés.

I.3. Procédure d'échantillonnage des particules

Les particules ont été collectées à 6 des 9 stations KEOPS à l'aide de pompes *in situ* de type MacLane Research Laboratories Inc. et Challenger Oceanic afin de filtrer les larges volumes d'eau requis par l'analyse des radionucléides Ra, Th et Pa. Les pompes équipées de filtres Durapore (0.65 μm) et Versapore (0.8 μm) de diamètres 142 mm et 293 mm, ont permis l'échantillonnage de 35 échantillons particulaires de Th et Pa. Les volumes filtrés vont de 83 à 2564 L.

Après filtration, les co-précipités et les filtres de particules ont été pliés et déposés dans des boîtes de Pétri afin d'être stockées jusqu'à analyse en milieu ultra-propre dans les salles blanches du LEGOS.

II. Protocole analytique du Th et Pa dissous et particulaires

Toutes les procédures analytiques, chimiques ont été réalisées en salles blanches, Class Iso 6 et 7, au LEGOS à Toulouse. Tous les réactifs utilisés sont de haute qualité et purifiés. La plupart des acides est distillée deux fois (2 x Quartz, noté 2Q dans la suite de ce texte) dans notre laboratoire et des contrôles et mesures sont régulièrement effectués afin d'en vérifier la pureté.

Tout le matériel servant lors des analyses chimiques est lavé par différents bains d'acides, avant utilisation. Après utilisation, les béchers Savillex ou autres récipients sont lavés par bains d'acides, les cônes de pipettes et autres petits matériels sont jetés.

Suite à 1) un retard pris dans le traitement des extractions de ^{231}Pa en raison de problèmes de chimie et 2) un arrêt pour panne de presque 2 mois du MC-ICP-MS Neptune sur lequel s'effectue la mesure isotopique du ^{231}Pa , nous avons dû faire face à la situation suivante : au début de l'été 2005, soit 6 mois après la campagne, seuls les profils Kerfix, A3-33 et A11 avaient été analysés pour les deux traceurs, ^{230}Th et ^{231}Pa . Or, la désintégration rapide du spike de ^{233}Pa ($T_{1/2}=26.9$) induit qu'à l'issue de ce délai de 6 mois, le ^{233}Pa a disparu de l'échantillon (activité initiale divisée par 64) et ne peut donc plus servir de « marqueur » pour la mesure du ^{231}Pa par dilution isotopique. Il a donc été convenu après discussion avec Matthieu Roy Barman et Catherine Jeandel, d'analyser le Thorium et le Protactinium en deux temps. Ainsi, une grande partie des échantillons dissous et particulaires a été dupliquée. In fine, nous avons divisé en deux le filtrat de coprecipitation : des aliquotes de 50 %

(représentant donc 15 L sur les 30 L d'eau de mer prélevés) ont été réalisés pour la mesure du ^{230}Th dissous (notées « mesures Th 2006 »). Les fractions de co-précipité correspondant aux 15 L d'eau de mer restants ont été stockées pour l'analyse ultérieure du Pa, qui sera réalisée presque un an plus tard, ce qui nous a aussi imposé de re-spiker ces fractions (pour un bon contrôle de la dilution isotopique). Sur ce second aliquote, notre protocole chimique permettant l'extraction des deux traceurs, nous avons aussi dupliqué un nombre significatif des mesures de Th (cf. résultats dans Tableau 2, Chapitre III, *Partie 2*).

Les échantillons de particules ont, quant à eux, été divisés en aliquotes de 20 % (pour une première mesure du ^{230}Th et ^{232}Th , cf. mesures Th 2006) et 80 % (pour l'analyse ultérieure du ^{231}Pa et des duplicats de Th, Tableau 2, Chapitre III, *Partie 2*).

Les protocoles analytiques appliqués et détaillés ci-dessous sont identiques pour les deux radionucléides Th et Pa étudiés dans cette thèse. Cette stratégie d'une chimie unique pour plusieurs traceurs correspond à un objectif de l'équipe, décrit dans l'article *Jeandel et al. (Chapitre II Partie 2)*.

II.1. Phase dissoute : traitement des co-précipités de Mn (Figure 1)

Les filtres découpés sont mis en contact avec de l'HCl 9N 2Q (30-50 ml) dans un bécher en Savillex PTFE à fond large (de 300 ml).

Après 24h d'immersion, on considère que le précipité est dissous. Les morceaux de filtres et le matériel sont rincés avec de l'HCl 9N. La solution d'acide est alors partiellement évaporée, puis transvasée dans un bécher Savillex PTFE de 15 ml pour finir l'évaporation. Un dernier lavage en HCl 9N du Savillex de départ permet de s'assurer de récupérer la totalité des radionucléides, qui pourraient s'adsorber sur les parois du bécher. Le transfert dans des béchers Savillex plus petits facilite la reprise de l'échantillon.

Le résidu sec obtenu est dissous dans 0.5 ml d' HNO_3 7N spiké en ^{236}U à environ 60-80 pg/g (soit environ 30-40 pg d' ^{236}U par échantillon) avant d'être déposé sur une colonne chromatographique échangeuse d'ions de type anionique (AG1-X8, 200-400 mesh).

Certains échantillons dissous de KEOPS, une fois le co-précipité redissous, témoignaient de la présence d'un gel diffus, identifié comme issu du filtre, probablement en raison d'un lessivage un peu agressif, en particulier pour les filtres Versapore et qui risquait de nuire au bon rendement de l'extraction sur colonne. Afin de purifier ces échantillons et d'éviter de colmater la colonne, des tests d'attaque en acides (avec de l'HF, du HNO_3 ou de l'acide perchlorique HClO_4) ont été réalisés. N'apportant pas d'amélioration sensible, la centrifugation systématique des 0.5 ml de solution avant dépôt sur colonne a été préférée à ces méthodes. En effet, même si les risques de pertes du Pa et Th sont légèrement plus importants, la centrifugation limite les risques de contaminations (ajout d'acides) et de formation de fluorures (si trop grande quantité d'HF introduite).

De plus, la dilution isotopique par l'introduction de spikes de ^{229}Th et ^{233}Pa dans l'échantillon avant la centrifugation, nous permet de déterminer une concentration finale précise en s'affranchissant des problèmes de pertes du Pa et du Th de l'échantillon.

II.2. Phase particulière : traitement des filtres (Figure 2)

Afin de pouvoir effectuer les mesures ultérieures du Pa particulière, il a été convenu de séparer les échantillons KEOPS particulières en deux fractions, un aliquote de 20% qui a donné une mesure « immédiate » du Th et un aliquote de 80% qui a été stocké pour analyse

des autres traceurs tels que Nd, Ra, Pa, etc... Un aliquote de 1-2% de ces fractions a servi à faire les analyses multi-élémentaires du particulaire à l'ICP-MS.

Le protocole utilisé est basé sur celui de (*Tachikawa et al., 1997*), reconnu pour remettre en solution 100% des particules du filtre.

a) **Attaque partielle**

Afin de remettre les particules en solution, les filtres Versapore/Durapore (de 293 mm ou 142 mm) découpés en morceaux sont lessivés en milieu acide, avec 30-50 ml HCl 6N et 5-8ml HNO₃ 14N dans un bécher Savillex PTFE à fond large. Cette solution est chauffée à 130°C pendant 2h.

Après un refroidissement de 45 minutes, 1ml d'HF suprapur à 40% est ajouté à la solution qui est ensuite chauffée à 100°C pendant 90 minutes. La solution est refroidie durant 45 minutes et les morceaux de filtres en partie intacts sont rincés avec de l'HNO₃ 14N.

b) **Reprise**

La solution d'acide est évaporée sur plaque pendant une nuit à basse température 100°C et transvasée dans des béchers Savillex plus petits pour finir l'évaporation. Les béchers de départ sont lavés en HCl 9N et la solution de lavage résultante est ajoutée au béchers de 15 ml.

Le résidu presque à sec est dissous en eau régale, avec 2 ml HNO₃ 7 N et 1ml HCl 9N et mis à chauffer fermé sur plaque. Cette solution est ensuite centrifugée, au moins deux fois afin d'ôter tout reste de filtre qui aurait été attaqué en même temps que les particules.

Le surnageant récupéré est évaporé à sec puis repris dans 10 ml HNO₃ 7N afin d'effectuer des aliquotes de la solution.

Les premiers échantillons ayant pu être analysés pour le Thorium particulaire sont les stations Kerfix, C11 et les blancs. Afin d'estimer les concentrations d'autres éléments dans les particules (tels que les REEs, les éléments majeurs Al, Mn, Si...) et de confirmer les mesures de ²³²Th particulaire réalisées par MC-ICP-MS, des aliquotes de 1-2 % pour ces deux stations - dans un premier temps - et de 20 % pour les blancs ont été réalisés pour analyse multi-élémentaire à l'ICP-MS (*Elan 6000*).

Ces résultats ont donc permis une comparaison de l'efficacité de mesure du ²³²Th particulaire entre l'ICP-MS et le MC-ICP-MS, comme il sera présenté un peu plus loin dans le Chapitre II, *Partie 3*.

Comme à l'issue du traitement des co-précipités de Mn pour la phase dissoute, le volume de la solution de reprise finale est de 0,5ml de HNO₃ 7N, avant d'être déposé sur la colonne anionique AG1-X8 (200-400 mesh).

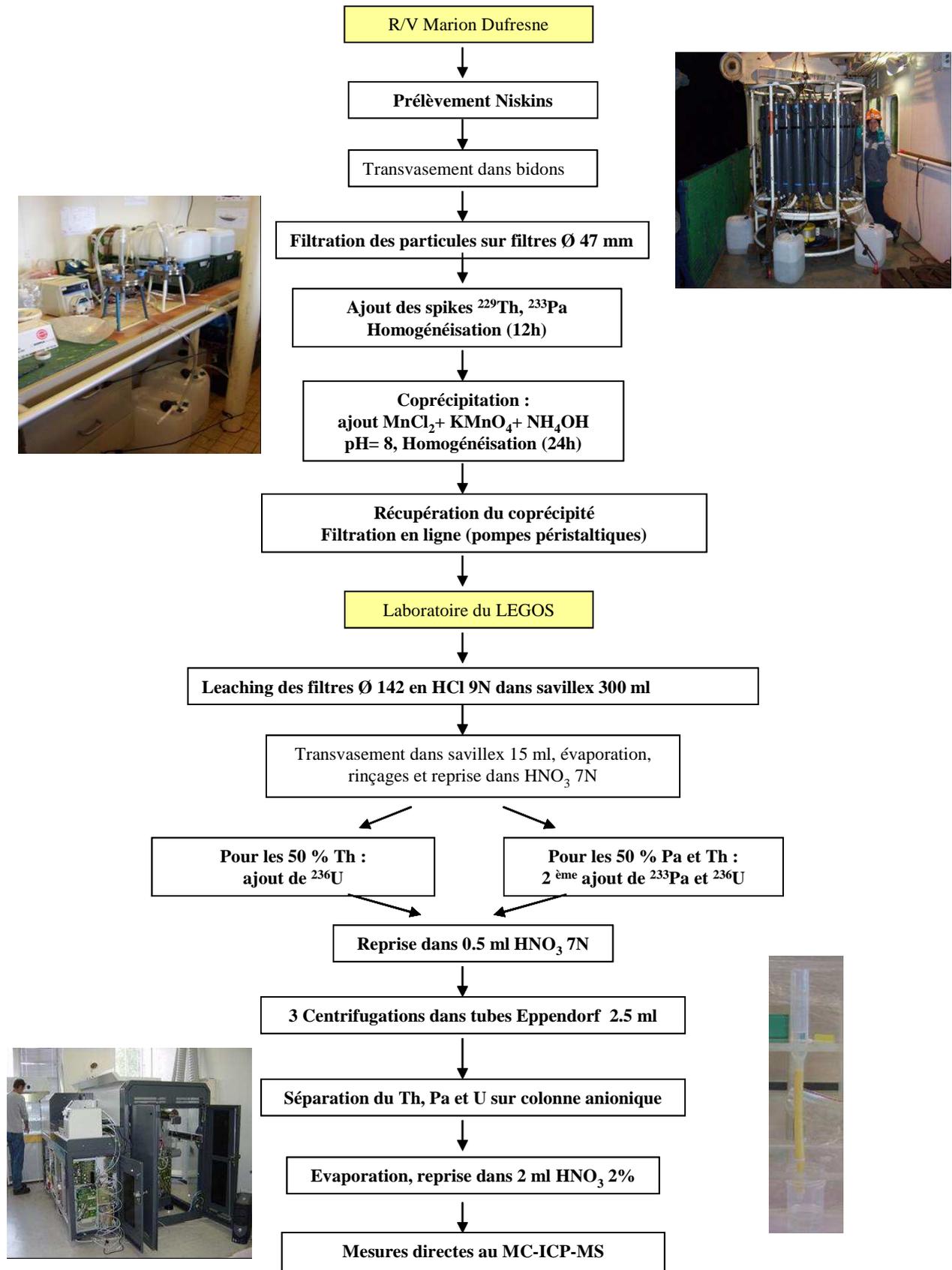


Figure 1 : Echantillonnage du dissous

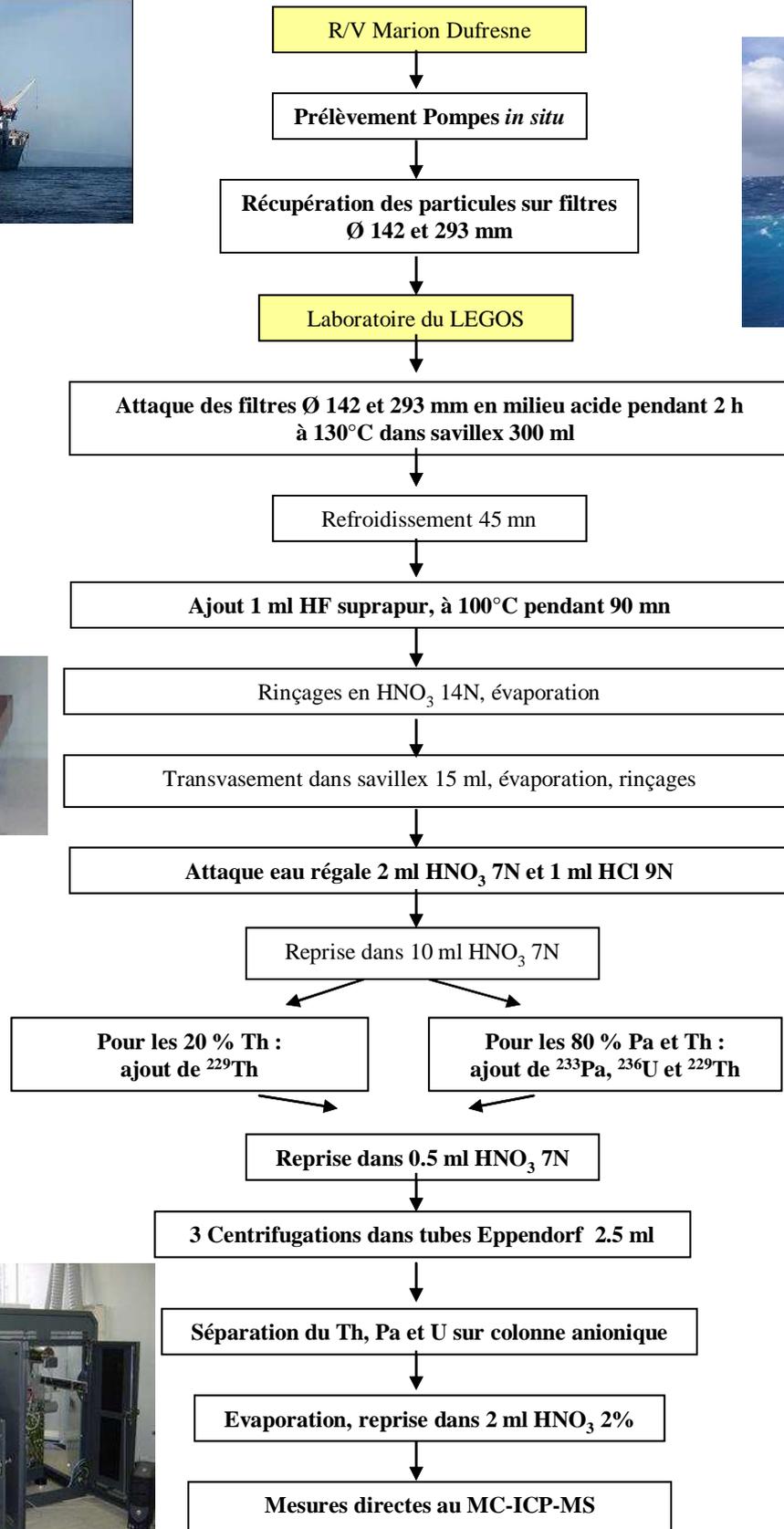


Figure 2 : Echantillonnage des particules

II.3. Les premières analyses du Th particulaire sur les aliquotes 20 %

Les premières données de Th, acquises en 2006, correspondent donc à des aliquotes de 20% déterminés par pesées, puis spikés avec environ 50 pg ^{229}Th . Après évaporation, chaque échantillon a été repris dans 0.5ml HNO_3 7N avant d'être déposé sur une colonne à résine anionique. Dès lors, le protocole de chromatographie suivit est identique à celui des échantillons dissous (cf. la section II.1.2). Les données de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ et ^{232}Th des particules mesurées sur ces fractions de 20 % sont présentées dans le Tableau 2 (du Chapitre III, Partie 2) avec les données des isotopes de Th dissous.

L'analyse des données de Pa et des duplicats de Th a été réalisée, en 2007, à partir des aliquotes de 80 % restants, après prélèvement d'environ 2-3 % de ces aliquotes pour mesurer différents éléments dont le ^{232}Th à l'ICP-MS (Agilent, qui venait d'être installé pour remplacer l'Elan 6000).

La procédure appliquée à ces 80 % est similaire à celle des aliquotes de 20 %. La seule différence réside dans l'ajout, en plus du traceur ^{229}Th , de 100 fg de ^{233}Pa , de 15 pg de ^{236}U , traceurs nécessaires à l'étude du ^{231}Pa et de 394 fg spike de ^{228}Ra (pour les stations Kerfix, C11, A11, A3-77, B5 et C1) pour l'analyse du ^{226}Ra .

II.4. Chromatographie : séparation des éléments

Cette étape de séparation des éléments sur colonne est le fruit d'un long développement effectué au sein de l'équipe GEOMAR au LEGOS, développement fait en collaboration étroite avec C. Pradoux et J. Riotte en ce qui concerne les extractions de Th et Pa (cf. Jeandel et al., Chapitre II Partie 2). La méthode d'extraction mise au point, permet à l'aide d'une seule colonne anionique, de séparer à partir d'un même échantillon la plupart des éléments d'intérêt pour notre étude.

Cependant, la mise au point de la séparation du Th et du Pa ayant été moins longue et problématique que celle du Nd et du Ra, nous avons, par souci d'efficacité pour cette thèse, adopté l'utilisation d'une colonne intermédiaire à celle finalement décrite par Jeandel et al. (Chapitre II Partie 2).

La séparation des deux traceurs est effectuée sur une colonne Téflon de diamètres de réservoir 12 mm et de corps 6 mm (**Figure 3**) contenant 4 ml de résine Biorad AG1x8 (200-400 mesh). Un jeu de 12 colonnes de Téflon thermo-rétractable a été réalisé au LEGOS pour les besoins de notre étude. L'échantillon est chargé sur la colonne anionique précédente préalablement conditionnée avec 8 ml HNO_3 7N.

Les différents éléments sont élués selon le protocole suivant (cf. **Tableau 1**) :

Etapes	Réactifs	Fraction
Conditionnement	HNO_3 7N (8 ml)	
Dépôt échantillon	HNO_3 7N (0,5ml)	
3 Rinçages Savillex échantillon	HNO_3 7N (3× 0,5ml)	F1
Elution Ba, Fe, REEs, Ra	HNO_3 7N (8 ml)	F1
Elution Th	HCl 9N (12ml)	F2
Elution Pa	HCl 9N + HF 0.14N (12ml)	F3
Elution U	HCl 0.5N (20ml)	F4

Tableau 1 Récapitulatif de l'éluion des éléments sur la colonne anionique AG1-X8

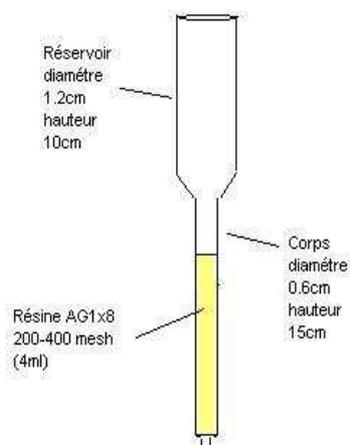


Figure 3 Schéma d'une colonne Téflon thermorétractable pour chromatographie Pa-Th

Cette méthode permet de séparer chacun des éléments, avec des rendements de séparation chromatographique proches de 100% - estimés à partir de tests sur des standards - comme détaillé dans *Jeandel et al. (Chapitre II Partie 2)*, et ainsi de pouvoir analyser ces éléments indépendamment. Les différences essentielles entre le protocole décrit ici et celui détaillé dans l'article concernent 1) le diamètre de la colonne, ici de 6 mm mais réduit à 4 mm lorsqu'on a voulu bien séparer les fractions Nd et REE 2) l'ajout d'une pompe péristaltique à la base de la colonne, qui permet d'accélérer et de contrôler exactement les débits d'élution, la réduction du diamètre ayant induit un temps total de travail sur colonne supérieur à 24 h. Toutes les autres étapes sont les mêmes sur les deux types de colonne. A l'issue de l'extraction, les fractions collectées et contenant respectivement le Th, le Pa et l'U peuvent être analysées directement par spectrométrie.

Chaque fraction de Th et Pa éluée est récupérée et évaporée. Le résidu presque sec est repris dans 2 ml d' HNO_3 2%, pesé et est mesuré sur spectromètre de masse MC-ICP-MS (analyses du Th et Pa) ou TIMS (pour le Th aux stations C5 et C11).

II.5. Rendements

a) Rendements de chimie

Les rendements de chimie de Th et de Pa ont été estimés par comparaison avec des standards de concentration connue. Pour le Th, le rendement est basé sur la mesure du ^{229}Th comparé à celui du standard Th IRMM-035 spiké en ^{229}Th . Le rendement de Pa a été effectué à partir de la mesure du spike de ^{233}Pa de l'AWI calibré (noté ^{233}Pa AWI Celia). La production de ce spike ainsi que sa calibration sont décrites plus amplement dans le *paragraphe II.6b*.

Pour l'analyse de la fraction dissoute, les rendements correspondent au rendement total de chimie, i.e de toute la procédure analytique : depuis la coprécipitation à la mesure spectrométrique. En ce qui concerne les particules, les rendements donnent une indication de l'efficacité de séparation par chromatographie ionique, car les spikes ont été ajoutés à l'issue

de la remise en solution des particules, (que l'on sait totale, *Tachikawa et al., 1997*) juste avant le passage sur colonne. L'ensemble des rendements est reporté dans le **Tableau 2** ci-après.

b) Rendements de coprécipitation

Au début de ma thèse, nous avons eu la possibilité de mesurer une partie des coprécipités de Mn en spectrométrie gamma. Ces mesures ont été réalisées sous la direction de Pieter van Beek du LEGOS à Toulouse et se sont déroulées en collaboration avec Jean-Louis Reyss du LSCE de Gif-sur-Yvette, au laboratoire souterrain de Modane. Le laboratoire souterrain de Modane (LSM) est situé dans la partie française du tunnel de Fréjus (Alpes) et est enfoui sous 1700 m de roches ce qui protège ainsi le laboratoire et ses équipements des rayonnements cosmiques, qui pourraient interférer les comptages.

Le comptage a été effectué au LSM sur deux détecteurs gamma, à gros cristaux de germanium, de « type puits » différents (EURISYS Mesures) : Abymes (cristaux 430 cm³) et Roussette (cristaux 215 cm³). Ces détecteurs sont spécialement conçus pour les mesures de radionucléides de faibles activités principalement le Ra, mais aussi le Pa et le Th, avec des bruits de fond faibles, ainsi les taux de comptage pour la gamme d'énergie comprise entre 30-3000 keV sont de moins de 0.7 pulses par minute et principalement liés au potassium, aux produits de désintégration du radon et au ¹³⁷Cs.

Les détecteurs permettent d'obtenir des efficacités de détection supérieures à 10% pour la plupart des radionucléides utilisés dans les études environnementales (*Reyss et al., 1995*).

Les détecteurs du LSM sont plus généralement utilisés pour mesurer des radionucléides dans les sédiments et particules marines, cependant les mesures dans l'eau de mer se sont aussi développées avec la mesure des isotopes du Ra et depuis du Th et Pa (*Reyss et al., 1995*). Lors de ces premières mesures gamma, les raies d'émission du ²³³Pa (312 keV) et du ²²⁹Th (100 keV) ont été mesurées. L'analyse de ces raies d'émission a permis une très bonne détermination de rendements de coprécipitation de 103± 5% pour le ²³¹Pa (**Tableau 2**) avec une efficacité de détection est assez précise pour le ²³³Pa (~0.17). Cependant, l'efficacité de détection des deux compteurs utilisés est plus approximative pour le ²²⁹Th et il n'a donc pas été possible de déterminer précisément des rendements de coprécipitation pour le Th.

En 2007, un détecteur gamma de « type puits », basé à Ferrières en Ariège, a été acquis par l'équipe de géochimie du LEGOS et des laboratoires publiques et privés associés. Ce nouveau détecteur devrait permettre de réaliser des tests de comparaison pour déterminer avec plus de précision l'efficacité de détection des détecteurs de Modane et ainsi de quantifier les rendements de coprécipitation pour les échantillons KEOPS.

Echantillons	Rendements de coprécipitation	Rendements de chimie totale
²³⁰ Th, ²³² Th dissous	<i>A déterminer</i>	10- 93 % (43± 19 %)
²³⁰ Th, ²³² Th particules	X	54- 103 % (90± 8%)
²³⁰ Th, ²³² Th dissous (duplicats)	<i>A déterminer</i>	56- 93 % (78± 9%)
²³⁰ Th, ²³² Th particules (duplicats)	X	24- 91% (69± 22%)
²³¹ Pa dissous	103± 5%	14- 97 % (53± 4%)
²³¹ Pa particules	X	5- 51 % (24± 5%)

Tableau 2 Rendements de chimie totale des échantillons, soit la somme du rendement de coprécipitation et de séparation sur colonne. La valeur donnée entre parenthèses représente la moyenne de ces rendements.

II.6. Calibration des spikes

a) Spike de ^{229}Th

Le spike de ^{229}Th utilisé pour la campagne KEOPS et toutes les analyses est issu d'une même solution mère à 46 ng/g de valeur nominales de rapports $229/232 = 3185$ et de $229/230 = 18622$. Les spikes réalisés à partir de cette solution ont été calibrés par dilution isotopique à partir de solution standard de Th, notamment le standard IRMM-035 de valeur nominale $230/232 = 1.1481 \times 10^{-5}$.

Cette calibration par dilution isotopique est satisfaisante. Cependant, la mesure directe de la composition isotopique du spike au MC-ICP-MS est rendue très délicate en raison des effets de mémoire. En effet, les rapports mesurés sur cette machine sont de l'ordre de 1-13 pour le 229/232 et de 10795 pour le 229/230. Le ^{232}Th étant à l'état d'ultra-trace dans ce spike, la moindre trace restant « en mémoire » dans les circuits du MC-ICP-MS peut significativement modifier le rapport, suffisamment pour expliquer les valeurs observées. Il a donc été décidé d'effectuer des mesures de ce spike sur spectromètre de masse à thermo-ionisation (TIMS) afin de s'affranchir de ces effets mémoire et d'estimer une valeur plus précise des rapports du spike. A ce jour, nous attendons la réparation de la sonde de Hall du TIMS pour procéder à cette ultime vérification.

b) Spike de ^{233}Pa

Deux spikes de ^{233}Pa différents ont été utilisés dans le cadre de cette thèse. Une première solution utilisée pour spiker les échantillons de dissous à bord a été réalisée par activation neutronique du ^{232}Th , purifiée sur colonne anionique AG1x8 (Anderson et Fler, 1982) et calibrée par Roger François de UBC à Vancouver. Cependant, la très courte demi-vie du ^{233}Pa ($T_{1/2} = 26.9$ jours) et des retards liés aux développements analytiques, nous ont permis de mesurer seulement le ^{231}Pa des échantillons dissous des 3 stations : Kerfix, A11 et A3-33. Les analyses du ^{231}Pa ont ensuite été différées jusqu'à obtention d'une autre solution de spike de ^{233}Pa .

La deuxième solution de spike de ^{233}Pa a finalement été obtenue en Février 2007 avec la collaboration de Michiel Rutgers van der Loeff et de Walter Geibert de l'Aflfred Wegener Institute (AWI) à Bremerhaven. Cette solution de spike a permis de spiker l'ensemble des échantillons dissous (dans lesquels on introduisait une deuxième fois du ^{233}Pa) et particuliers dont les résultats sont présentés dans cette thèse. Ce spike de ^{233}Pa , noté ^{233}Pa AWI Celia, a été préparé par extraction à partir d'une solution de son père radioactif, le ^{237}Np . Cette méthode d'extraction du ^{233}Pa est basée sur le protocole de R. Anderson, non publié et a l'avantage de ne pas avoir à purifier, sauf contamination extérieure à déterminer, la colonne en ^{232}Th contrairement à l'activation neutronique, mais peut contenir des traces de ^{231}Pa . La solution de spike que nous avons utilisée présentait effectivement des traces non négligeables de ^{232}Th et ^{231}Pa dont il a fallu corriger la contribution aux échantillons (cf. **Tableau 1**, Chapitre II, *Partie 3*). La contribution du spike de ^{233}Pa à la quantité de ^{231}Pa déterminée dans chaque échantillon est de 26% pour des échantillons dissous et particuliers peu chargés (i.e pour une quantité de ^{231}Pa mesurée de 5 fg). La présence de ^{232}Th et ^{231}Pa dans le spike n'a donc pas interféré dans nos mesures.

La solution que nous avons obtenue a d'abord été mesurée par spectrométrie α afin de s'assurer du bon rendement de la séparation du ^{233}Pa . Elle a ensuite été mesurée par ICP-QMS

pour contrôler le rapport Np/Pa de ce spike. Ce spike de ^{233}Pa a été calibré au MC-ICP-MS à plusieurs reprises entre sa séparation, l'analyse des échantillons et 3 mois après la dernière mesure réalisée, par dilution isotopique avec du ^{231}Pa . La solution standard de ^{231}Pa utilisée nous a été fournie en octobre 2004 par Bernard Bourdon (solution de ^{231}Pa de concentration égale à 1162 fg/ μl) et a servi à de nombreuses procédures analytiques au sein de l'équipe.

II.7. Influence de la désintégration du ^{233}Pa

Contrairement, aux mesures effectuées par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (*cf. section III.2 de ce chapitre*), la source plasma du MC-ICP-MS est supposée ioniser avec la même efficacité l' ^{233}U et le ^{233}Pa (*Choi et al., 2001*). Cependant, la différence de 5% entre leurs enthalpies de 1^{ère} ionisation (597.6 kJ.mol⁻¹ pour l'U et 568 kJ.mol⁻¹ pour le Pa) peut toutefois engendrer des ionisations dissociées (*Regelous et al., 2004, Thomas et al., 2006*). Une étude de l'efficacité d'ionisation de l' ^{233}U et du ^{233}Pa sur notre Neptune a été planifiée. Pour l'instant, ces tests n'ont pu être réalisés suite à une panne importante de notre MC-ICP-MS.

Ainsi, afin d'identifier la nature de l'isotope de masse 233 mesuré, de l' ^{236}U a été rajouté aux échantillons en amont de la chromatographie (*cf. section II.1*). L' ^{236}U permet de différencier le pic du ^{233}Pa de celui du ^{233}U produit par désintégration radioactive du spike de ^{233}Pa . En effet, si la séparation de l'U et du Pa est souvent efficace, elle est rarement totale et on peut donc retrouver, dans la fraction éluée du Pa, de très légères traces d' ^{233}U interférant sur la mesure du ^{233}Pa et par conséquent sur le rendement de la chimie du ^{231}Pa . Cette contamination analytique est dénommée « bleeding ».

Cependant, la plupart de nos tests ont montré que la séparation du ^{233}Pa de ^{233}U était efficace (*Choi et al., 2001, Pichat, Thèse 2001*) et que peu de « bleeding » avait lieu, puisque le ^{233}U était presque entièrement élué dans la fraction U. Environ 0.01-0.05 % du ^{236}U introduit se retrouve dans la fraction Pa d'après les tests que nous avons réalisés à partir de standards.

La quantité maximale de 40 pg d' ^{236}U nous a été imposée par la mesure spectrométrique au MC-ICP-MS, car la concentration de ^{236}U ne doit pas dépasser 25 pg/g pour être mesurée sur SEM et permettre par calibration externe la détermination (en pourcentage) de la contribution éventuelle de l'U au signal de masse 233.

La désintégration du spike de ^{233}Pa en ^{233}U et leurs efficacités d'ionisation très proches au MC-ICP-MS imposent donc de mesurer les échantillons dans les délais les plus brefs après leur passage sur colonne anionique.

III. Mesures spectrométriques

III.1. Au MC-ICP-MS (Multi-Collection-Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometer)

Le spectromètre de masse utilisé, dans l'enceinte du LMTG (Laboratoire des Mécanismes de Transferts en Géologie), à Toulouse, est un MC-ICP-MS de type Finnigan Neptune avec double-focusing. Le MC-ICP-MS est muni de neuf cages Faraday, dont une cage centrale est équipée d'un système RPQ (retardateur quadrupolaire potentiel) permettant

d'augmenter la sensibilité de détection. Cette cage centrale peut ainsi servir de multiplicateur d'ions permettant de détecter les éléments de plus petites abondances en masse.

Les fractions d'échantillons récupérées après chromatographie sont évaporées et reprises avec 2 ml d' HNO_3 2%. Les mesures sur MC-ICP-MS sont ensuite effectuées comme suit :

a) *Pour la mesure du Th*

L'analyse du Th par spectrométrie de masse à multi-collection tend à se développer (Choi *et al.*, 2001, Roy-Barman *et al.*, 2005) car pour une précision égale voire supérieure à celle obtenue pour des mesures par TIMS, spectrométrie de masse à thermo-ionisation (Moran *et al.*, 1995, Roy-Barman *et al.*, 1996, Vogler *et al.*, 1998), elle a l'avantage d'être plus rapide que cette dernière, puisqu'elle permet de mesurer le Th sur ~ 50 échantillons en 2 jours, contre ~ 6-8 avec le TIMS .

La procédure de mesure du Th est basée sur le protocole de Roy-Barman *et al.* (2005) testé sur le Neptune de Toulouse dans le cadre de la mesure des isotopes du Th des pièges à particules de la campagne POMME.

L'échantillon arrive directement dans la torche à plasma (système sans Aridus) où il est ionisé puis accéléré dans un champ de potentiel. Il passe ensuite successivement dans un filtre électrostatique pour fixer l'énergie cinétique du faisceau et dans un filtre électromagnétique afin de dévier les ions/isotopes en fonction de leur masse. Les ions arrivent sur les différents détecteurs et le comptage d'ions commence : chaque coups détectés pendant un certains temps d'acquisition correspond à des ions atteignant le détecteur. Les rapports isotopiques $^{229}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ et $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ peuvent ainsi être estimés et les concentrations déduites par dilution isotopique.

En début de séquence, le circuit est lavé par un savon alcalin RBS 0.05%, suivi de deux passages d'acide nitrique 5% et 2% (pour les blancs machine). Ces lavages comporte un block de 10 mesures. Les blancs de chimie des échantillons sont analysés en début de séquence afin de les préserver de tout effet mémoire lié au passage de solutions plus chargées en Th. Un standard de Th (solution certifiée de standard IRMM-035 spikée en ^{229}Th) est régulièrement passé après une série de 5 échantillons afin de contrôler et déterminer le fractionnement éventuel. Après ces standards et des échantillons plus concentrés (de fond ou de surface), des solutions de HNO_3 5% et HNO_3 2% sont intercalées afin de réduire les effets de contamination entre échantillon. Pour la même raison, une solution d' HNO_3 2% est passée entre chaque échantillon.

Les isotopes ^{229}Th et ^{230}Th sont mesurés en mode dynamique sur compteurs d'ions (SEM), le ^{232}Th est toujours mesuré sur Faraday (**Tableau 3**). Une mesure des demi-masses 229.5 et 230.5 (ou 229.7 et 230.3 pour les mesures des duplicats réalisées en 2007, nous reparlerons de cette étude de sensibilité en abondance dans la *Partie 3* de ce Chapitre II) est effectuée afin de corriger le signal de ^{230}Th de la sensibilité en abondance du ^{232}Th , i.e des effets de traînée de pic du ^{232}Th .

Cycles	SEM	H1	H2	H3	H4
1	229Th			232Th	
2	229.5 (229.7)				
3	230Th		232Th		
4	230.5 (230.3)				

Tableau 3 Configuration retenue pour l'analyse des isotopes du Th sur SEM et cages Faraday.

La plupart des échantillons dissous de KEOPS ont été mesurés sur MC-ICP-MS. Cependant dû à une panne prolongée du Neptune, une partie des échantillons des stations C5 et C11 a été analysée sur TIMS (*cf. section III.2*).

Les mesures du Th particulière ont été réalisées en totalité sur le Neptune en suivant le protocole de mesures établi par *Roy-Barman et al. (2005)*.

b) Pour la mesure du Pa et de l'U

Le Pa fut mesuré dans un premier temps sur TIMS (*Pickett et al., 1994, Edmonds et al., 2004*). Cependant, cette analyse nécessite une très bonne purification (séparation) de la matrice contenant le Pa et les petites quantités de ^{231}Pa dans les échantillons d'eau de mer rendent les mesures délicates.

Le protocole utilisé pour l'analyse du Pa au MC-ICP-MS s'inspire des travaux de *Regelous et al. (2004)* et de *Choi et al. (2001)*.

Les échantillons en milieu nitrique 2% ont été analysés au Neptune, en série, dans les 24h qui suivent la séparation sur colonne au mieux ou dans les quelques jours qui suivirent. Entre chaque échantillon, le passage d'un blanc de HNO_3 2% permet de limiter toute contamination croisée entre échantillon.

Afin d'augmenter la sensibilité de détection pour l'analyse du Pa, un système Cetac Aridus, comprenant un nébuliseur μ -concentrique et un système de désolvation, est utilisé et prélève environ 60 μl d'échantillon/mn. L'échantillon est ainsi nébulisé dans l'Aridus avant d'arriver dans la torche à plasma. Ce système est optimisé par l'utilisation d'Azote (N_2 , débit réglé à 5 ml/mn) et de l'Argon (gaz « porteur », débit réglé à 10 L/min). La formation d'hydrides $^{232}\text{Th}^1\text{H}$ pouvant affecter la mesure du ^{233}Pa en est ainsi réduite (*Choi et al., 2001, Pichat, Thèse 2001, Regelous et al., 2004*).

La stabilité de la machine et le fractionnement en masse sont contrôlés en encadrant une série d'environ 8 échantillons par un standard isotopique d'Uranium SRM 4321C contenant de ^{235}U et ^{238}U , de rapport connu $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ et égal à 139.67 ± 0.016 .

La mesure de ces standards, tout comme celle des échantillons, comporte un block de 20 scans, celle des blancs en compte 10.

Des standards de ^{231}Pa et spikes de ^{233}Pa , ^{236}U sont mesurés en début de chaque séquence et régulièrement en cours d'analyse, afin de déterminer les concentrations des spikes et de contrôler la proportion de bleeding de ^{233}U dans les échantillons.

Les différents éléments sont mesurés suivant leur abondance (concentration) soit sur le multiplicateur d'ions (SEM), soit sur des cages Faraday, comme l'illustre le **Tableau 4** suivant :

Cycles	SEM	H1	H2	H3	H4
	231Pa				
	230Th	232Th			
	229Th				
	233U (233Pa)				
	236U		235U	238U	
	230.7				
	231.3				

Tableau 4 Configuration retenue pour la mesure des isotopes sur SEM et cages Faraday pour la mesure du Pa.

Les masses 230.7, 231.3 sont mesurées afin de corriger l'effet de traînée de pic du ^{232}Th sur les signaux de ^{231}Pa . En effet, bien que la séparation du Th sur la colonne anionique soit efficace avec un rendement aux environs de 100%, les risques de contamination en ^{232}Th (résine, effets mémoire) peuvent être significatifs. Nous reviendrons sur les étapes de la correction de la traînée de pic de ^{232}Th dans la *Partie 3* de ce Chapitre II.

Les erreurs finales les plus importantes (comprenant l'erreur statistique de mesure, l'erreur sur la concentration des spikes, la contribution des blancs) étaient généralement observées pour des échantillons de surface peu concentrés ou pour lesquels le rendement de la procédure d'analyse entière était mauvais. Aussi, pour un seul échantillon de ^{231}Pa dissous, très peu chargé, l'erreur représentait 70 % du signal final, avec 4.3 ± 3 fg en A3-77 (50 m). La limite de détection était de 1.7 fg (*cf. Partie 3, Chapitre II*).

III.2. Au TIMS (Thermo-Ionisation Mass Spectrometer)

a) Analyses du Th au spectromètre de masse TIMS (Finnigan MAT 261)

Suite à une panne prolongée de notre Neptune, le Thorium dissous des stations C5 (en partie) et C11 a été mesuré par spectrométrie de masse à source solide.

Ce spectromètre fonctionne sur l'émission d'ions de la surface d'un échantillon déposé sur un filament de Rhénium, raffiné par zone, porté sous vide, à très haute température.

Pour le Thorium, nous utilisons ce spectromètre en mode dynamique, i.e que les ions sont collectés sur un multiplicateur d'électrons fonctionnant en mode comptage. Ce mode permet de faire des mesures avec un très faible bruit de fond (quelques coups par minute).

b) Principe de la mesure du Th

Le principe de mesure est basé sur le protocole de *Roy-Barman et al. (1996)* et permet de mesurer le rapport de deux signaux émis simultanément correspondant à deux isotopes différents d'un même élément.

Dans le cas du Thorium, le rapport 230/232 est trop petit pour pouvoir être mesuré directement, nous mesurons donc les rapports 229/232 et 230/229. Au cours de l'analyse, les isotopes n'étant pas émis en fonction de leur rapport exact d'abondance, les isotopes légers sont émis avant les lourds. Cette discrimination de masse ne peut être corrigée pour le Thorium, faute de standard de Th ayant une valeur de rapport léger/lourd reconnue, mais elle n'introduit qu'une erreur inférieure à 1%.

La précision de la mesure, déterminée en mesurant le rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ d'un standard certifié (Th IRMM-035 spiké en ^{229}Th à $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = 1.22 \times 10^{-5}$), était supérieure à 2-3 % dans la plupart des cas. La sensibilité en abondance était d'environ 0.7 à 0.8 ppm à 2 a.m.u lors des mesures des échantillons de Th de C5 et C11.

La stabilité de la mesure est contrôlée par le passage régulier du standard de Th afin de voir s'il n'y a pas de dérive du champ magnétique. Le bruit de fond du multiplicateur d'électrons est aussi déterminé.

Une fois la calibration du champ magnétique terminée, on effectue pour chaque échantillon, la focalisation du faisceau d'ions et la recherche du maximum des pics pour obtenir le meilleur signal. La détection est fonction de plusieurs paramètres : la sensibilité en abondance (rapport queue du pic sur pic central), qu'on corrige en mesurant les demi-masses (230.5 et 229.5), de la taille du signal (efficacité d'ionisation, de transmission, du comptage du multiplicateur).

Le rapport 230/232 est ensuite calculé « off-line », à partir des rapports 229/232 et 230/229, de la manière suivante :

$$\frac{230}{232} = \frac{229}{232} \times \frac{230}{229} \quad \text{Équation 1}$$

Les incertitudes des mesures des isotopes 232 et 230 du Th réalisées par spectrométrie de masse correspondent à une distribution en 2σ (Chen *et al.*, 1986, Roy-Barman *et al.*, 1996). L'erreur liée aux blancs de chimie est ensuite ajoutée à cette incertitude de comptage 2σ pour constituer l'erreur totale sur chaque échantillon.

Cette mesure spectrométrique, qui est certes plus longue que celle effectuée sur MC-ICP-MS (environ 6 échantillons par jour), est très fiable. En outre, elle a permis de comparer les résultats sur certains de nos échantillons mesurés sur les deux machines, et de cross-valider les résultats (**Figure 7**, Chapitre II, *Partie 3, II.1*).

IV. Traitement des données

IV.1. Pour le Thorium

Les résultats, issus des mesures spectrométriques, sont intégrés par une macro puis traités en utilisant une feuille de calcul Excel, afin de donner les rapports 229/232, 230/229 et enfin 230/232, corrigés de la sensibilité en abondance, des blancs et du fractionnement. On obtient ainsi les concentrations de ^{232}Th et ^{230}Th corrigées, en utilisant la relation de dilution isotopique.

Le principe de la dilution isotopique consiste à la mesure des concentrations du Thorium, en se basant sur l'ajout d'une quantité connue (concentration et poids) d'une solution enrichie en un isotope de Thorium (le ^{229}Th qui est un isotope artificiel) à la solution échantillon dissoute et dont on a mesuré le poids initial.

La relation correspondante est la suivante :

$$\left(\frac{229}{232}\right)_{spec} = R_m = \frac{(229)_{ech} + (229)_{spike}}{(232)_{ech} + (232)_{spike}} \quad \text{Équation 2}$$

où $(229)_{ech}$ est nulle puisque le ^{229}Th est artificiel
 $(229)_{spike}$ correspond à la quantité de ^{229}Th introduite ($Q_s = C_{spike} \times W_{spike}$)
 $(232)_{ech}$ correspond à la quantité de ^{232}Th introduite Q_e

$$(232)_{spike} = \frac{Q_s}{R_s} = \frac{Q_s}{\left(\frac{229}{232}\right)_{spike}} \quad \text{Équation 3}$$

$$Q_{232Th} = Q_{229Th} \times \left[\frac{\left(\frac{229}{232}\right)_{spike} - \left(\frac{229}{232}\right)_{spec}}{\left(\frac{229}{232}\right)_{spec} \times \left(\frac{229}{232}\right)_{spike}} \right] \quad \text{Équation 4}$$

IV.2. Pour le Protactinium

Les fichiers de données issus du Neptune sont intégrés dans une feuille de calculs Excel, afin de donner le rapport $^{233}\text{Pa}/^{231}\text{Pa}$ corrigé de la sensibilité en abondance, du fractionnement, des blancs machine et de l'éventuel bleeding. Ces différentes corrections seront abordées plus en détails dans la *Partie 3* de ce Chapitre.

La concentration finale de ^{231}Pa dans l'échantillon est déterminée par dilution isotopique, par une relation similaire à celle du Th puisque le spike de ^{233}Pa est aussi un élément artificiel. L'équation de dilution isotopique du ^{231}Pa s'écrit donc comme suit :

$$Q_{231Pa} = Q_{233Pa} \times \left[\frac{\left(\frac{233}{231}\right)_{spike} - \left(\frac{233}{231}\right)_{spec}}{\left(\frac{233}{231}\right)_{spec} \times \left(\frac{233}{231}\right)_{spike}} \right] \quad \text{Équation 5}$$

Avancées et retombées de la démarche analytique

- De grands volumes d'eau ont été prélevés afin de mesurer les faibles concentrations des radionucléides dans l'eau de mer et les particules. Les améliorations de la qualité et de la précision des mesures par spectrométrie de masse devraient cependant permettre dans le futur de réaliser ces analyses sur de plus petits volumes. Le passage sur des volumes de 2 à 5 L a d'ailleurs déjà été testé avec succès pour des échantillons d'eau de mer assez concentrés (près du fond par exemple) par *Robinson et al. (2004)* et *Edmonds et al. (2004)*.

- La séparation des différents éléments : Nd, Ra, Th, Pa et U sur une unique colonne anionique constitue une avancée remarquable car elle permet de réduire l'échantillonnage, elle limite les risques de contaminations et de pertes (que pourraient engendrer l'utilisation de plusieurs colonnes différentes) et elle réduit le temps d'analyse puisque après séparation, trois des éléments Th, Pa et U sont directement mesurables au spectromètre de masse. Les travaux qui sont présentés dans cette thèse ont été réalisés sur les colonnes Téflon thermo-rétractables que j'ai conçues et réalisées au début de ma thèse. Depuis, Catherine Pradoux a poursuivi les tests de séparation sur de nouvelles colonnes Quartz de géométrie légèrement différente (avec un corps de colonne plus allongé) et sur lesquelles l'élution de ces éléments, notamment la fraction Nd, a été sensiblement améliorée. Ces travaux font l'objet de l'article *Jeandel et al. (Chapitre II Partie 2)*.
- Des mesures de Th avec différents spectromètres ont été réalisées, que ce soit la mesure du ^{230}Th et ^{232}Th , dissous ou particulaire, au MC-ICP-MS et au TIMS ou la mesure du ^{232}Th particulaire avec l'ICP-MS et le MC-ICP-MS. Cette diversité des mesures nous a permis de faire des inter-comparaisons quant à la précision de nos spectromètres de masse et de valider nos données.

CHAPITRE II

**PARTIE 2 PROTOCOLE DE SEPARATION
CHROMATOGRAPHIQUE**

Using the same column to extract sequentially Ra, Nd, Th, Pa and U from a unique natural sample

Catherine Jeandel (1), Celia Venchiarutti (1), Kathy Pradoux (1), François Lacan (1) and Jean Riotte (2)

(1) LEGOS (CNRS/CNES/IRD/Université de Toulouse), Observatoire Midi-Pyrénées, 14 Avenue Edouard Belin, 31400, Toulouse, France. catherine.jeandel@legos.obs-mip.fr

(2) LMTG, Université de Toulouse, CNRS, IRD, OMP, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.

Soumission prévue pour fin 2007 à la revue « Analytical Chemistry »

Abstract

A new procedure allowing the sequential extraction of 5 different chemical elements (Ra, Nd, Th, Pa and U) from the same initial natural sample (sea or river waters, particles, sediments, rocks) is proposed. Extraction recoveries range within 93 and 100%. Based on classical anionic resins (AG1-X8) this procedure allows a consequent reduction of the sample size, which will ensure the homogeneity of the sample, improve the sampling resolution and therefore allow intensive collects of samples within a reasonable cost.

Introduction

Quantifying the transfer of matter at the surface of the continents, from the continent to the ocean, within the ocean itself, and from the ocean to the sediment is a key issue in Earth Sciences. Among others, such quantification allows us i) to improve the modelling of atmospheric CO₂ consumption by continental weathering and further oceanic carbon sequestration and ii) to understand the distribution of natural elements and pollutants in water masses, and thus to better assess the chemical composition of the ocean (SCOR, 2007). It relies upon the use of tools as chemical elements and/or isotopes brought together under the generic name of tracers. Some of these elements are naturally radioactive and therefore provides natural powerful chronometers of natural processes as weathering rates or particle settling velocities into the ocean. Scientific objectives of the geochemists proposing the present work are covering marine and surface earth issues. Oceanographers (ie LEGOS' group) are using trace elements and isotopes to trace 1) water mass trajectory and low frequency ventilation and 2) particulate matter fluxes from the continent/ocean interface up to accumulation in the sediment taking into account internal processes of transport (primary production, water-particles interactions...). One of the related objectives is to improve the knowledge of the present-day oceanic cycles of these tracers in order to better constrain their paleo-oceanographic applications. Earth surface geochemists (ie LMTG's group) are establishing the superficial cycle of the trace elements and isotopes based on river, soil and water-rock interaction studies, which helps to quantify weathering processes, fluxes and dynamics in watersheds under different climate and vegetation constraints (Chabaux et al, 2007 and ref. therein).

Although their scientific objectives are different, both earth surface geochemists and oceanographers could have to extract the same tracers from the natural samples collected in targeted areas. Those are filtered sea- or river- water, suspended particles, sediments and soils. Once the field work accomplished, pre concentration, extraction and analytical procedures are often very close, since they are driven by the targeted tracer. Those considered in this study are the Ra isotopes, Rare Earth concentrations and Nd isotopes, Th, Pa and U isotopes.

Commonly used procedures are based on solid-liquid chromatographic purification followed by spectrometric analyses (ICP/MS, TIMS, MC/ICPMS, (Goldstein and Hemming, 2003). Yet, most of the published studies (and therefore analytical procedures) are addressing one or two tracers simultaneously, exceptionally three, implying the collect of many sample aliquots, sometimes difficult in remote or inaccessible field areas. Since it allows a significant reduction of the size of the samples, and therefore a better spatial or temporal resolution of the sampling coverage, developing an extraction procedure allowing the sequential separation of each tracer from the same matrix using a unique chromatographic column was necessary. The presentation of such procedure is the purpose of the present paper: after a brief reminder of the tracers used for marine and surface continent geochemistry underlining the interest of multi-tracer approaches, a thorough review of the existing procedures is presented. Then, details of our “recipe” are proposed, the aim being to provide a useful tool for other research groups interested in geochemical studies based on multi-tracers.

I. Tracers used in marine and surface earth geochemistry

I.1. Uranium and Thorium decay series

The group of Thorium isotopes is of particular interest due to the particle reactivity of the element and the variability in half-lives amongst the isotopes. They range from the virtually stable ^{232}Th (1.4×10^{10} y) via ^{230}Th (75 380 y) and ^{228}Th (1.9 y) to ^{234}Th (24 d).

In the ocean, the Th isotopes differ strongly in their distribution pattern as a consequence of their differing sources and half lives. ^{232}Th is supplied by terrigenous sources (river, aeolian) and used as a tracer for lithogenic inputs. ^{230}Th is continuously supplied to seawater throughout the water column by decay of homogeneously distributed ^{234}U . Its constant supply together with its reactivity and half-life makes it a widely applied tracer for the short and long-term (quaternary scale) reconstruction of particle fluxes (Henderson and Anderson, 2003; Roy-Barman et al., 2005; Venchiarutti, in press #1805}. Apart from particle flux, ventilation of water masses also has a significant impact on the ^{230}Th distribution in the water column in cases where the water mass residence time is of the same order or shorter than the residence time of ^{230}Th (20-50y) (Rutgers van der Loeff and Berger, 1993; Marchal et al., 2007).

Similarly to thorium, ^{231}Pa is the decay product of ^{235}U , also conservatively distributed in the ocean. Since the production/scavenging rates of both tracers differ, the $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ ratio also serves as a proxy for particle flux and ocean circulation (Anderson et al. 1983a,b; Scholten et al., 1995; Gherardi et al, 2005). The natural uranium and thorium series also provide a set of tracers displaying conservative behaviour under most oceanic conditions. ^{226}Ra (half-life 1602 y, main source deep-sea floor), ^{228}Ra (5.75 y, main source continental shelves) belong to this group. ^{228}Ra and ^{226}Ra have been used for decades as valuable tracers for ocean circulation (Koczy 1958; Rutgers van der Loeff et al. 2004). In addition, the suspended matter $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ratio can be used to identify the particle origin in the water column (Legeleux et al., 1996; van Beek et al., 2007). ^{226}Ra measured in barite accumulated in deep-sea sediments has also been used to date Holocene sediments (van Beek et al., 2002). Uranium isotopes are more rarely used in oceanography, but the recent improvement of ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) measurement accuracy opened new applications like tracing river inputs into Arctic Ocean (Andersen et al., 2007).

In earth surface geochemistry, radionuclides of the U-Th series constitute useful tracers and chronometers of weathering processes, because of a double property 1) the radionuclides fractionate during water-rock interaction, and 2) their half lives correspond to the time scales of many water-rock interaction processes (e.g. recent reviews by Chabaux et al., 2007). ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th disequilibria are currently used to constrain the timescales of radionuclides transfer in soils and then weathering rates (e.g. Boudad et al., 1977; Dequincey et al., 2002). With these radionuclides, it is also possible to estimate the duration of water-rock interaction or the particle residence time in the watershed from the river sediments (e.g. Plater et al., 1999; Granet et al., 2007) whereas ^{234}U - ^{238}U signatures of the river dissolved load also provides information on the weathering sources and processes, and on water pathway in the watershed (Riotte and Chabaux, 1999; Chabaux et al., 2001) or for constraining U global cycle (Riotte et al., submitted).

^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th and to a lesser extent ^{231}Pa - ^{235}U are also commonly used for dating speleothems, pedogenic concretions or lacustrine carbonates (e.g. Latham and Schwarz, 1992; van Calsteren and Thomas, 2006) whereas Ra isotopes or the couple ^{228}Ra - ^{230}Th help to study the lake dynamic, the particle residence time and the sedimentation rates (Olley et al., 1997; Kraemer et al., 2005).

I.2. Nd isotopes, radiogenic tracers

The couple Nd concentration - isotopic composition (IC) is an interesting tracer of the origin and of the circulation of oceanic water masses on the scale of an oceanic basin (Piegras and Wasserburg, 1982; Jeandel, 1993). The imprint of the Nd isotopic signature in the sediments is therefore used to reconstruct the past water mass trajectory (Goldstein and Hemming, 2003 and ref therein; Piotrowski et al.). However, recent works strongly suggest that input from the sediments deposited on the margins surrounding the world ocean could be the most important source of Nd for the ocean (Jeandel et al., 1998; Lacan and Jeandel, 2005 and reference therein; Arsouze et al., 2007). Since the sizes of the margin sediment deposits are directly related to the weathering rates, other important track could be to use Nd imprinted in the marine sediments to reconstruct past weathering rates and field exposures (Peucker-Ehrenbrink and Jeandel, 2007). Therefore, Nd IC can also be considered as a proxy for the paleo-erosion.

On the continent, Nd IC in rivers and sedimentary rocks are mainly controlled by the age and Sm/Nd ratio of basin bedrocks, and then often used for determining the erosion source rocks in watersheds (Goldstein and Jacobsen, 1987; 1988; Lee et al., 2005; Roddaz et al., 2005; Foster and Carter, 2007). Selective weathering of silicate rocks (Tricca et al., 1999; Négrel, 2006), groundwater mixing may also be addressed from the study of dissolved Rare Earth patterns and Nd IC in these waters (Négrel et al., 2001). When measured in soils and sediments, Nd IC is a tracer of dust addition and then serves as a proxy for aridity on continents (Grousset et al., 1988; Dia et al., 2006, Grousset et al.). The mean Sm-Nd model age of present day continental surfaces calculated from river sediments helps reconstructing the crustal evolution.

Notwithstanding the potential of each of these tracers, the complexity of the natural processes studied in surface continent and marine geochemistry often requires the association of several of them in order to provide enough constraints on sources, fluxes and sinks. Such synergy is for example the central issue of the GEOTRACES international program for ocean study (SCOR, 2007). Indeed, for a given oceanic water mass, whereas Th isotopes and $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ will allow us to estimate particle sinking vs ventilation rates, the REE patterns and

Nd signature will provide clues on the water and/or particle origin and fate when Ra isotopes will help to identify if the water was recently (or not) in contact with a continent (Jeandel et al., 2007).

Therefore, the simultaneous analysis of all these tracers on sediment, marine or river particles and/or waters appears as powerful complementary tools.

Measuring any natural tracer requires sample collection, pre-concentration or mineralization, chemical extraction and then spectrometric analysis. The natural concentrations of tracers are in general very low (of the order or below 10^{-9} mol/l, could be as low as 10^{-18} mol/l), implying the collect of large amount of material. Typical volumes of 3 to 30 l of seawater (or 10-20 mg of suspended particles) are necessary to extract enough Th, Nd, ^{226}Ra or Pa to allow a good determination of their isotopic ratios or activities. Oceanic particle concentrations ranging between 10 and $50\mu\text{g/l}$, the required amount imposes the filtration of ~ 1000 l, corresponding to the deployment of large volume filtration systems for 2 or 3 hours per depth sampled. Although the river particle content is larger than the marine one, filtration times can rapidly increase due to the large amounts of organic colloids in freshwaters, rapidly clogging the filtering membranes. Therefore, diminishing the collected volume is an issue that concerns both environments. If each tracer requires its own collect, huge volumes of water will have to be taken from the rosette and/or filtered, which will be for sure time and money consuming. With the aim of developing multi-tracer studies, as advocated by the GEOTRACES program (SCOR, 2007), there was an urgent need to find a way to analyse as many elements as we could on the same sample. In addition, such approach allows collecting more samples on the same marine cast or more river samples with the same tool - enhancing the homogeneity of the final data -, and finally to improve the sampling resolution, therefore profiting to the data set quality.

II. Review of the existing procedures

- ^{226}Ra

The main issue related to the radium extraction from natural samples is to remove the barium from the matrix, knowing that Ba is about 10^9 more abundant than Ra in natural environments. Jouannon et Pin, 2001 present several methods, consisting in (1) a first elution with Dowex AG 50W-X8 and 5M HNO_3 followed by a second one on Sr-Spec with 5M HNO_3 , procedure directly inspired from Chabaux et al., 1994; this procedure was also adopted by Foster et al. (2004) for seawater, these authors underlining the need of re-processing several times the Sr-Spec step, in order to obtain the best Ba-Ra separation, (2) a single chromatography based on Dowex AG 50W-X8 followed by an elution of Ra with 9M HClO_4 or (3) the use of an Empore Ra-specific disk, further leached with 5% HF and aqua-regia containing 10% H_2O_2 , in order to recover Ra. More recently, Yokoyama and Nakamura (2004), proposed a first extraction step based on a column made of a mixture of AG50W-X8 and AG50W-X12 and elution with 4M HNO_3 (processed twice on the same column), followed by a purification of the Ra fraction following three steps: 1) Sr-Spec and TRU-Spec® with 3M HNO_3 , 2) Sr-Spec® with 3M HNO_3 and finally 3) CG71C® (Amberchrom) with 0.1M HNO_3 .

- Nd isotopes

Nd isotopes are currently determined using solid source thermo-ionisation mass spectrometry (TIMS), procedure requiring extremely pure deposit. Once again, barium

inhibiting TIMS emissions, removing the Ba from the sample is a key issue for Nd IC measurements. Although Nd isotopes are used since the 60s in deep earth geochemistry, the first seawater Nd isotope data have been proposed by Piepgras and Wasserburg (1979), following an extraction procedure directly inspired from the work of (DePaolo and Wasserburg, 1976; Richard et al., 1976) for the earth sciences. The pre-concentration procedures vary from FeOx or MnOx co precipitations to online cartridge extraction (Piepgras and Wasserburg, 1987; Jeandel et al, 1998). The following Nd purification requires a first cationic column (typically AG50W-X8) with an elution in HCl 6M in order to separate the REE from the remaining matrix followed by a selective extraction of the Nd from the other REE in light chlorhydric acid (Jeandel, 1993).

- Protactinium

Protactinium is a highly refractory element that easily adsorbs on any support, the use of HF being often required to remove it. Another important issue constraining this tracer chemistry is that its spectrometric analysis requires a deposit (or solution) completely cleared of its neighbour ^{232}Th , which crustal abundance is about 10^7 times higher than that of ^{231}Pa . The procedures published to extract ^{231}Pa from various matrix, recommend to separate first Pa from these matrix using AG1X-8 resin with an elution of ^{231}Pa using a concentrated HCl + diluted HF mixture, followed by a purification on TRU-SPEC®, with an elution in 2M HF or 3M HCl + 2M HF (Bourdon et al, 1999; Regelous et al. 2004; Pichat et al, 2004). The Th/Pa ratio is often reduced by straining again the solution on TRU-Spec®.

- Uranium

Uranium is usually separated from the matrix using AG1-X8 with light nitric medium (or water) and purified with the same resin but using light chlorhydric acid (Chen and Wasserburg, 1981). Recently, Tagami and Uchida (2004) proposed to use TEVA resin, with an elution in 1N HCl.

More interesting for our purpose, are the procedures allowing the extraction of 2 or 3 tracers together. Depending of the author's scientific objectives, those are concerning the couples Th/U or Ra/Th/U or Pa for earth science issues whereas the marine sciences clearly inspired the development of the Pa/Th couple, neglecting simultaneous Nd extraction.

- U and Th

The most achieved procedures are based on AG1-X8 anionic resin, both U and Th being retained in 7M HNO₃ and then eluted using H₂O or diluted HNO₃. The separation of U from Th is performed by a second step on the same column in chlorhydric medium, 6M HCl for Th and H₂O for U (e.g. Jouannon et al, 1997)

- Th and Pa

Choi et al (2001) suggest to stick both tracers on an AG1-X8 resin and elute Th with 9M HCl and Pa with a mixture of 9M HCl and 0.14M HF. The Th fraction is further purified on another AG1-X8 column in nitric medium, whereas the Pa fraction is passed through another column AG1-X8 and again eluted with 9M HCl and 0.14M HF.

- Ra, Th and U-Pa (or U alone)

Goldstein and Stirling (2003) suggest that separating Ra, Th and U-Pa from the same matrix requires first 2-10ml TRU-Spec® Resin column with 0.5ml Eichrom inert bed, from which Ra is eluted with HCl 9M, Th with HCl 4M and 1.2M, and finally U-Pa with a mixture of 0.1M HCl and 0.05M HF. U-Pa are further passed through a 2nd column with 0.5ml Eichrom

inert bed to remove the extractant. Very close procedures have been proposed by Luo et al (1997) and later Pin et Jouannon (2002) and Pietruszka et al (2002). Luo and co worker's procedure is particularly interesting since one of the step also allows the REE extraction on a very small amount of resin, 0.45ml of TRU-Spec®, elution of Ba with 1.5M HNO₃, REE with 3M HCl, Th with 0.2M HCl and U with 0.1M HCl + 0.3M HF. However, these authors do not try to extract Ra and Pa, the less abundant radionuclides. Including these latter would increase the sample volume, then the resin volume, as demonstrated in Goldstein and Stirling (2003).

This overview of the existing procedures leads towards the following conclusions

- None of the procedures described above allows the simultaneous extraction of Ra, Nd, Th, Pa and U, although many of them clearly helped us to deduce the procedure proposed in this work.
- Two resins only are multi-purpose enough to fill our requirement: the anionic AG1-X8 and the TRU-Spec®.
- Extracting tracers as scarce as Pa, Ra or Nd from certain matrix (e.g: basalt rocks, biogenic material or seawater) requires large sample volume and therefore large amounts of resin. Our aim being to increase our sampling resolution and the consequent number of analysis, the cost of the whole procedure was clearly an issue. A factor 15 differentiating the prices of both resins prevented us from using the TRU-Spec in our development.

III. Proposed procedure

III.1. Co-precipitation and mineralization of the samples

a) co-precipitation

Because of the very low surface seawater Th, Pa and Nd contents, sample volumes of 20 to 30 l are required (Choi et al, 2001; Lacan and Jeandel, 2005 and ref. therein). Although Th, Nd, Pa and U are easily scavenged from seawater using either Fe or Mn oxides, Ra co-precipitation requires the Mn oxide use only (Ghaleb et al, 2004; Bourquin et al. and ref. therein, in press). Volumes are less critical for river waters, but the same tracers are entrained by the same co-precipitation procedure.

On board or on the field, samples are acidified to pH 2 as soon as possible after sampling. The different spikes are then added and the whole "sample + spike" are left about 20 hours for equilibration. Note that the spike purities have to be controlled before adding them, in order to ensure that none of the analyzed tracer is added together with any of the spike. Then 3,75mg KMnO₄ and 10,1mg MnCl₂ per 10l of sample are added. After vigorous shaking, pH is raised to 8-9 by NH₄OH addition. Samples are shaken again, in order to let the co-precipitate develop. After a minimal delay of 24 h, samples are filtered (on line peristaltic pump), then the filters are dried and stored. Back to the laboratory, co-precipitates are leached in an acid mixture, evaporated and re-dissolved in a final volume of 0,5ml 7M HNO₃.

b) mineralizations

Particles and sediments are digested using sequential hot concentrated acid attacks (reviewed by Goldstein and Stirling, 2003) with Th, Pa, Ra and U spike additions, either on a

hot-plate or more efficiently using a micro-wave. The resulting solutions are evaporated to dryness and finally re-dissolved in a final volume of 0,5ml 7M HNO₃

Concerning the rock samples, 1 g of a gneiss sample was first digested with a mixture of 5 ml of suprapur HF, 4 ml of bi-distilled HCl and 15 ml of bi-distilled HNO₃ at 80°C, and then dried. The residue was re-dissolved in 10 ml of bi-distilled HNO₃ in order to convert the medium into soluble nitrates. Only an aliquot of this solution will be loaded on the column.

III.2. Parameters of the chemical extraction

a) Resin volume and column geometry

We estimated that 4 ml of conventional anion-exchange resin Dowex AG 1 X-8, 200-400 mesh was necessary to allow the tracer extractions from the different considered matrix. This amount of resin was loaded on different column geometries. The first extractions were performed on a 6 mm diameter column, home made in thermo retractable PFE (Figure 1). Such column yielded satisfying separations and recoveries for Th, Pa and U. It lasted for 13 hour duration, which was already long. However, the bad resolution of the Nd and Ra peaks shown in Figure 1, pushed us to make thinner columns, so as to improve the elution stages. A column diameter of 4 mm provided the best result, as shown in Figure 2. However, such geometry considerably lowered the elution flows, yielding work duration in the clean lab of...more than 24 hours. We therefore decided to accelerate the flow rates by mounting a peristaltic pump at the base of the column (Figure 2). Then, our home made PFE columns were not appropriate anymore, since their geometry changed because of the pumping effect. These changes induced variations of the flow rates, precluding a good control of the eluted volumes for each fraction. We finally use quartz column of the same geometry (Figure 2): quartz is easily cleaned and rigid enough to resist to the pressure variations induced by the pump.

b) Acids and flow rates

Table 1 summarizes the conditions allowing the successive extraction of the different tracers.

The column is pre conditioned with 8 ml of bi-distilled HNO₃ 7M. All our acids and reagents are bi-distilled, except HF which is of "Suprapur" quality. The sample is then loaded in 0.5 ml of HNO₃ 7M and the beaker rinsed 3 times with 0.5ml HNO₃ 7M again.

Then Ra, together with the main matrix including Fe, Mn, Ba, is eluted with 3 ml of HNO₃ 7M, with a flow rate ranging between 0,05 and 0,055 ml/mn. An addition of 4 ml of the same acid at the same rigorous flow rate allows the REE collection, including Nd. Recovering the Th fraction requires an acid change: 12 ml of HCl 9M are then loaded at the top of the column, and the flow rate can be slightly larger (0.08 - 0.09 ml/mn). The Pa is then eluted with 12 ml of a mixture of HCL 9M + HF 0.14M, with a flow rate of 0.2-0.3 ml/mn. Finally, U is collected with 20 ml of diluted HCl, with the fastest flow rates (0.4 ml/mn).

The most critical steps of this procedure are i) the good resolution of the Ra vs Nd peaks, terribly dependent of the flow rate control, requiring very precise peristaltic pumps ii) the transition between the nitric and chlorhydric acid (between Nd and Th fractions), imposing to let a tiny dry front between both acid, in order to avoid aqua regia formation and iii) as detailed below, any interferences (even very small) of Th or U into the Pa peak.

III.3. Zoom on the different fractions

For each fraction, Table 1 compiles the extraction recovery (averaged on several calibrations), and shows the occurrence of any element that could interfere with the tracer extracted into fraction (e.g: Ra (or Ba) on Nd, Th on Pa, U on Pa etc...). This information on the quality of the fractions allows us to decide whether an additional purification step is required or not before the spectrometric analysis.

a) *Ba proxy of Ra?*

Since the Ra standard was not available for the tests and Ba easily measured by ICP-MS, most of the tests were made using Ba as Ra proxy. Table 2 shows that Ba is extracted with an average recovery of 96.8 ± 3.6 % (tested on 5 replicates). This allowed us to evidence the good elimination of Ba with the remaining matrix in the first fraction. When the Ra standard became available, we tested that it was a good approach by comparing the elution efficiencies of Ra and Ba in the first fraction (Table 2, Figure 3). Two different tests were done: one by mixing Nd and Ra standards and the other by mixing Ra to a multi-element standard, containing 65 elements, from Li to U. Very close results were obtained in both cases: average recovery of the Ra extraction is 107.1 ± 1.9 % and there is about 1% of Ra in the Nd fraction. The value slightly above 100% is likely due to a bias in the Ra standard calibration. The excellent separation of the Ra and Nd peaks confirmed that Ba is a relevant proxy of Ra in the separation test. However, this also underlines that further steps are required to separate Ra from Ba.

b) *REE fraction*

The elution sequence of REE was also examined in order to determine if this protocol, in particular the column configuration, fractionates the REE. The HREE are indeed eluted before LREE (Figure 4). The Nd fraction is eluted with an average recovery of 95 ± 6 % (6 replicates). The REE fractionation makes that about half of the Sm is removed from the Nd fraction by this procedure, which may facilitate the further purification of Nd (Table 1, Figure 4).

c) *Pa fraction*

The purity of the Pa fraction regarding Th and U is essential. First, the ^{232}Th peak tailing and the Th hydrides may interfere with both ^{231}Pa and ^{233}Pa peaks. Second, the gamma disintegration product of ^{233}Pa , ^{233}U is an isobare of the ^{233}Pa isotope. In this protocol, both residual U and Th have been quantified. Pa is extracted with a recovery of 97.9 ± 0.7 % (established on 3 tests, Table 2). The residual U amount – traced by addition of ^{236}U in the initial load- in the Pa fraction is un-significant (less than 0.01%) of the total U, which is negligible and will not affect the 233 mass measurements. The residual Th amount (2.5 ± 1.6 %) does not imply any purification of the Pa fraction for marine samples. Nevertheless, for rock samples the resulting ^{232}Th peak tailing may significantly influence the Pa isotopes measurement (see below).

d) Th and U fractions

Particularly well purified, both tracers are recovered with satisfying yields: Th is collected with a recovery of $93 \pm 5.2\%$ (3 tests) and U with $99 \pm 0.8\%$ (4 tests). The only problem, but which is not related to the quality of the separation, could result from the interference of ^{232}Th peak tailing on ^{230}Th measurement (so called abundance sensitivity), which has to be thoroughly checked during the spectrometric analysis (Roy-Barman et al, 1996).

III.4. Further purifications required

Those concern 1) the Ra, which has to be purified from any traces of Ba 2) the Nd that has to be purified from the other remaining REE 3) the Pa that has to be purified from Th, mostly when rocks or sediments are measured.

a) Ra purification

The adopted procedure follows the main lines of that published by Foster et al (2004). First, most of the Ba is removed from a cationic column AG50W-X8 200-400 mesh, in HNO_3 2.5M. This step is clearly not sufficient to remove all Ba, requiring two additional separations through Sr-Spec®, Ra being extracted in 3M HNO_3 .

b) Nd purification

The adopted procedure was already known and applied in our laboratories. Directly deduced from Richard et al (1976), it consists in using an inert support (e.g. PFE beads) covered by a complexing agent (HDEHP) in a very light HCl medium (0.25M) in order to fractionate one REE from the other during the elution process. Ln-SPEC® resins, made on the same principle, allowed similar Nd purification, avoiding the tedious step of making the resin.

c) Pa purification

Seawater and particle samples ^{232}Th content vary from 3 pg/l to 500 pg/l, that is a $^{232}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ ratio of 3000 to 5×10^5 . Despite this wide range and since Pa is efficiently separated from Th during the chromatographic step, the ^{232}Th peak tailing on the Pa signal in marine samples remains quite low (Choi et al, 2001, Pichat et al., 2004). Indeed, our tests showed that the influence of ^{232}Th peak tailing is negligible below a ^{232}Th concentration of 1 ng/g, close to the background noise.

The story is different when rocks or sediments are analyzed, since the $^{232}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ ratio is about 10^7 in the initial sample. Therefore, even a contribution of 2.5% (Table 2) of ^{232}Th in the Pa fraction could dramatically bias the Pa measurement, tailing of the ^{232}Th peak and Th hydrides interfering on both ^{231}Pa and ^{233}Pa . Given the very good yield of the Pa separation with AG1-X8, the first Pa fraction may be purified by one or two additional elution steps, on the same kind of resin but smaller columns, loading the sample in HNO_3 and eluting it in dilute HCl + HF (Pichat et al, 2004). In case of Pa isotopes measurement by TIMS, the purification procedure developed by Bourdon et al. (1999) using TRU-Spec should be more relevant.

III.5. Blanks

Blanks of the chemical procedure, including acid and column contributions, have been determined.

Average values and their standard deviations of 3 blank determinations (by ICP/MS for Ra, Ba, Nd, ^{232}Th) and MC/ICPMS for ^{232}Th , Pa and U are of 475 ± 150 pg for Ba, non detectable for Ra, 80 ± 20 pg for Nd, 21 ± 2 pg for ^{232}Th , non detectable for Pa and 0.004 pg for U. All these blank amounts may be considered as negligible compared to the amounts of elements currently analysed, i.e. a few nanograms for U and Nd and femtograms for Th, Pa and Ra. Such comparisons are difficult since, for example, ^{232}Th signal varies by a factor of 1000 depending of the sample origin. However, these blanks levels are satisfying.

IV. Confrontation to the real samples: suspended particle samples

In order to assess the efficiency and reliability of our procedure, we extracted and purified Ra, Nd, Th and U (no spike of ^{233}Pa available at that time) from an aliquot of a sample of marine suspended particles, first digested in acid-medium on a hot plate (Tachikawa et al, 1999). We applied the flow rates recommended above, and therefore had a good control on the volume of the fractions. 98.5% of the Ra extracted during the procedure was collected in the first fraction, 97.8% of Nd in the second, 98.3% of Th in the third and 99.8% of U in the fifth, together with perfect peak separations. We also compared the Nd and ^{232}Th concentrations found with this procedure with the results of the measurement of an aliquot of the same sample, directly measured by ICP/MS: for this first analysis, an aliquot of the digested sample was simply diluted with HNO_3 2%, and directly analyzed with the ICP/MS. Comparable results of 1.6 ± 0.1 ng/l and 1.7 ± 0.1 ng/l for Nd (0.5 ± 0.04 and 0.6 ± 0.04 ng/l for ^{232}Th , respectively) were found with both procedures. Such consistent results validate the protocol presented here.

V. Conclusion

We proposed here a procedure that allows the extraction of 5 different tracers from the same initial matrix, river or sea water, or particles. Such strategy has the following benefits 1) reducing the sample size, and consequently 2) improving the sampling resolution 3) ensuring the homogeneity of the sample and 4) keeping a reasonable cost for large sampling coverage as those planned in the framework of Geotraces, for example. After a pre-concentration step, either by co-precipitation or by strong acid digestion, samples are loaded in 7M nitric acid on a thin quartz column, made of AG1-X8 anionic resin (4 mm diameter, 4 ml resin) equipped with a peristaltic pump. Results show that i) the extraction recoveries are above 95% for all the tracers, ii) this unique extraction step allows the direct spectrometric analysis of Th, U and Pa isotopes, at least for marine samples. Because of the high Th/Pa ratio of crustal material, Pa purification from rocks or sediments requires additional steps. Ra and Nd fractions are eluted at the beginning of the procedures, although their final purification also requires at least an additional step (for Nd) and 2 or 3 (for removing all Ba from the Ra fraction). One of the most important recommendations of our procedure is the precise control of the flow rates, calibrated to thoroughly separate each tracer from the other.

Acknowledgements

The authors are grateful to M. Polvé, G. Manhes and J-L Birck for their helpful advices. They also thank P. Brunet, F. Candaudap and R. Freydier for their technical assistance in front of the TIMS, ICP/MS and MC/ICPMS respectively.

References

- Andersen M., Stirling C, Porcelli D., Halliday A., Andersson P., Baskaran M (2007) Earth Planet Sci. Lett. (in press).
- Anderson R.F., Bacon M.P., Brewer P.G. (1983). Removal of ^{230}Th and ^{231}Pa from open ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, **62**, 7-23.
- Anderson R.F., Bacon M.P., Brewer P.G. (1983). Removal of ^{230}Th and ^{231}Pa at ocean margins. *Earth and Planetary Science Letters*, **66**, 73-90.
- Arsouze T., Dutay J.-C., and Lacan F. (2007) Modeling the Neodymium isotopic composition with a global circulation model. *Chemical Geology* **239**, 165-177.
- Boulad A.P., Muller J.-P., Bocquier G. (1977) Essai de détermination de l'âge et de la vitesse d'altération d'un sol ferrallitique camerounais à l'aide de la méthode du déséquilibre radioactif uranium-thorium. *Sci. Géol. Bull.* 30: 175-188
- Bourdon B., Joron J.-L., Allègre C.J. (1999). A method for ^{231}Pa analysis by thermal ionization mass spectrometry in silicate rocks. *Chemical Geology*, **175**, 147-151.
- Bourquin M., van Beek P., Souhaut M., and Jeandel C. (in press). Comparison of two sampling and preconcentration methods for the radium isotopes measurements in seawater. *Mar. Chem. In press*
- Chabaux F., Riotte J., Clauer N. and France-Lanord C. (2001) Isotopic tracing of the dissolved U fluxes of Himalayan rivers: implications for present and past U budgets of the Ganges-Brahmaputra system, *Geochim. Cosmochim. Acta* , 65, 3201-3217.
- Chabaux F., Ben Othman D. and Birck J.L. (1994) A new Ba-Ra chromatographic separation and its application to Ra mass-spectrometric measurement in volcanic rocks. *Chem. Geol.* 114, 191-197
- Chabaux F., M. Granet, E. Pelt, C. France-Lanord, V. Galy (2006) ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th disequilibria and timescale of sedimentary transfers in rivers: clues from the Gangetic plain rivers, *Journal of Geochemical Exploration*, 88, 373-375.
- Chen J. H. and Wasserburg G. J. (1981) Isotopic determination of uranium at picomole and subpicomole quantities, *Anal Chem* 53, 2060.
- Choi M. S., François R., Sims K., Bacon M. P., Brown-Leger S., Fleer A. P., Ball L., Schneider D., and Pichat S. (2001) Rapid determination of ^{230}Th and ^{231}Pa in seawater by desolvated micro-nebulization Inductively Coupled Plasma magnetic sector mass spectrometry. *Mar. Chem.* **76**, 99-112.
- DePaolo D. J. and Wasserburg G. J. (1976) Nd isotopic variations and petrogenetic models. *Geophys.Res.Letters* **3**, 249-252.
- Dequincey O., Chabaux F., Clauer N., Sigmarsson O., Liewig N. and Leprun J.-C. (2002) Chemical mobilizations in laterites: Evidence from trace elements and ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th disequilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 1197-1210
- Dia A., Chauvel C., Bulourde M. and Gérard M. (2006) Eolian contribution to soils on Mount Cameroon: Isotopic and trace element records. *Chem. Geol.*, 226, 232-252
- Foster G.L. and Carter A. (2007) Insights into the patterns and locations of erosion in the Himalaya — A combined fission-track and in situ Sm–Nd isotopic study of detrital apatite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 257, 407-418.
- Ghaleb B., Pons-Branchu E., Deschamps P. (2004). Improved method for radium extraction from environmental samples and its analysis by thermal ionization mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **19**, 906-910.
- Gherardi J.-M., Labeyrie L., McManus J.F., Francois R., Skinner L.C., Cortijo E. (2005). Evidence from the Northeastern Atlantic basin for variability in the rate of the meridional overturning circulation through the last glaciation. *Earth and Planetary Science Letters*, **240**, 710-723.

- Goldstein S. and Hemming S. R. (2003) *Long Lived isotopic tracers in oceanography, paleoceanography and ice-sheet dynamics*. Elsevier.
- Goldstein S.J. and Jacobsen S.B. (1987) The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: Implications for the sources of Nd and Sr in seawater. *Chem. Geol.* **66**, 245-272.
- Goldstein S.J. and Jacobsen S.B. (1988) Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implications for crustal evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.* **87**, 249-265.
- Goldstein S.J., Stirling C.H. (2003) Techniques for measuring Uranium-series Nuclides : 1992-2002. *Rev Mineral Geochem*, **52**, 23-57.
- Granet M., Chabaux F., Stille P., France-Lanord C. and Pelt E. (2007) Time-scales of sedimentary transfer and weathering processes from U-series nuclides: Clues from the Himalayan rivers, *Earth Planet. Sci. Lett.* (in revis.)
- Grousset F. E., Biscaye P. E., Zindler A., Prospero J., and Chester R. (1988) Neodymium isotopes as tracers in marine sediments and aerosols: North Atlantic. *Earth Planet. Sci. Lett.* **87**, 367-378.
- Henderson G.M., Anderson R.F. (2003). The U-series toolbox for paleoceanography. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **52**, 493-831.
- Jeandel C. (1993) Concentration and isotopic composition of neodymium in the South Atlantic Ocean. *Earth and Planet. Sci. Lett.* **117**, 581-591.
- Jeandel C., Thouron D., and Fieux M. (1998) Concentrations and Isotopic compositions of Nd in the Eastern Indian Ocean and Indonesian Straits. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2597-2607.
- Jeandel C., Bourquin M., Bowie A., Bucciarelli E., Chever F., Jacquet S., Lacan F., Sarthou G., van Beek P., Venchiarutti C., Zhang Y. and Blain S. (2007). A multi-proxy approach to constrain the origin of the natural iron fertilisation on the Kerguelen plateau. A443, p164, 17th V.M. Goldschmidt Conference August 2007.
- Kraemer T.F. (2005) Radium isotopes in Cayuga Lake, New York: Indicators of inflow and mixing processes, *Limnol. Oceanogr.*, **50**, 158–168.
- Lacan F. and Jeandel C. (2005) Neodymium isotopes as a new tool for quantifying exchange fluxes at the continent–ocean interface. *Earth Planet. Sci. Lett.* **232**, 245-257.
- Lee J.I., Park B.K., Jwa Y.J., Yoon H.I., Yoo K.C., Kim Y. (2005) Geochemical characteristics and the provenance of sediments in the Bransfield Strait, West Antarctica. *Marine Geology*, **219**, 81-98.
- Luo X., Rehkämper M., Lee D.-C., and Halliday A. N. (1997) High precision $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ measurements using energy-filtered ICP magnetic sector multiple collector mass spectrometry. *In tern. Journ. Mass Spectrometry and Ion Processes* **171**, 105-117.
- Négrel P. (2006) Water–granite interaction: Clues from strontium, neodymium and rare earth elements in soil and waters. *Applied Geochemistry*, **21**, 1432-1454.
- Négrel P., Casanova J. and Blomqvist R. (2001) Nd isotopes and water mixing phenomena in groundwaters from Palmottu (Finland) *Wat. Res.* **35**, 1617-1623.
- Olley J.M., Roberts R.G. and Murray A.S. (1997) A novel method for determining residence times of river and lake sediments based on disequilibrium in the thorium decay series, *Water Resour. Res.*, **33**, 1319-1326.
- Peucker-Ehrenbrink B. and Jeandel C. (2007) Modeling Nd Isotope Composition of Continental Inputs to the Ocean. *American Geophysical Union Fall Meeting*.
- Pichat S., Sims K.W.W., François R., McManus J.F., Brown-Leger S., Albarède F. (2004). Lower export production during glacial periods in the equatorial Pacific derived from $(^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th})_{\text{xs}, 0}$ measurements in deep-sea sediments. *Paleoceanography*, **19**, PA4023.

- Piegras D. J. and Wasserburg G. J. (1982) Isotopic composition of neodymium in waters from the Drake Passage. *Science* **217**, 207-217.
- Piegras D. J. and Wasserburg G. J. (1987) Rare earth element transport in the western North Atlantic inferred from isotopic observations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1257-1271.
- Pin C. and Joannon S. (2002) Combined cation-exchange and extraction chromatography for the concomitant separation of Zr, Hf, Th, and the Lanthanides from geological materials. *Talanta* **57**, 393-403.
- Plater A.J., Dugdale R.E., Ivanovich M. (1994) Sediment yield determination using uranium-series radionuclides: the case of the Wash and Fenland drainage basin, eastern England. *Geomorphology* **11**, 41-56.
- Regelous M., Turner S.P., Elliott T.R., Rostami K., Hawkesworth C.J. (2004). Measurements of femtogram quantities of protactinium in silicate rock samples by multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, **54**, 1142-1147.
- Richard P., Shimizu N., and Allègre C. J. (1976) $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$, a natural tracer: an application to oceanic basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **31**, 269-278.
- Riotte J. and Chabaux F. (1999) ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratios in freshwaters as tracers of hydrological processes: the Strengbach watershed (Vosges, France), *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 1263-1275.
- Riotte J., Goddérès Y., Lorenz S.J., Chabaux F., François L.M. and Munhoven G. (2007) Modelling the continental weathering contribution to the oceanic uranium budget. Submitted to GCA.
- Roddaz, M. Viers J., Brusset S., Baby B. and Héral G. (2005) Sediment provenances and drainage evolution of the Neogene Amazonian foreland basin. *Earth and Planetary Science Letters*, **239**, 57-78
- Tricca A., Stille P., Steinmann M., Kiefel B., Samuel J., Eikenberg J. (1999) Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains France, the river Rhine and groundwater. *Chemical Geology* **160**, 139-158.
- Roy-Barman M., Jeandel C., Souhaut M., van der Loeff M. R., Voegelé I., Leblond N., and Freydisse R. (2005) Vertical evolution of Thorium isotope scavenging in the NE Atlantic ocean (POMME experiment). *Earth and Planetary Science Letters* **240**, 681-693.
- Rutgers van der Loeff M. M. and Berger G., W. (1993) Scavenging of ^{230}Th and ^{231}Pa near the Antarctic Polar Front in the South Atlantic. *Deep Sea Res.* **40**, 339-357.
- Scholten J.C., Rutgers Van Der Loeff M.M., Michel A. (1995). Distribution of ^{230}Th and ^{231}Pa in the water column in relation to the ventilation of the deep Arctic basins. *Deep-Sea Research II*, **42**, 1519-1531.
- SCOR W. G. (2007) GEOTRACES - An International Study of the Global Marine Biogeochemical Cycles of Trace Elements and their Isotopes. *Chemie der Erde - Geochemistry - Interdisciplinary Journal for Chemical Problems of the Geosciences and Geoecology*.
- Tachikawa K., Jeandel C., Vangriesheim A., and Dupré B. (1999) Rare Earth Elements and Nd isotopic composition distribution in suspended particles of the Tropical Atlantic Ocean (EUMELI site). *Deep Sea Res.* **46**, 733-755.
- van Beek P., François R., Conte M., Reyss J. L., Souhaut M., and Charette M. (2007) Ra-228/Ra-226 and Ra-226/Ba ratios to track barite formation and transport in the water column. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 71-86.
- van Beek P., Reyss J.-L., Gersonde R., Paterne M., Rutgers van der Loeff M., and Kuhn G. (2002) ^{226}Ra in barite: Absolute dating of Holocene Southern Ocean sediments and reconstruction of sea-surface reservoir ages. *Geology* **30**(8), 731-734.

Van Carlsteren P. and Thomas L. (2006) Uranium-series dating applications in natural environmental science, Earth-Science reviews in press

Elution Steps	Reactants	Further purification
Resin conditioning	8 ml HNO ₃ 7N	
Sample loading	0.5 ml HNO ₃ 7N	
Ba, Ra, Fe, Mn Elution (0.05-0.055)	3 ml HNO ₃ 7N	yes
HREE, Nd Elution (0.05-0.055)	9 ml HNO ₃ 7N	yes
Th Elution (0.08-0.09)	12 ml HCl 9N	Could be required
Pa Elution (0.2-0.3)	12 ml HCl 9N+ HF 0.14N	Could be required
U Elution (0.4)	20 ml HCl 0.5N	no

Table 1

Synthesis of the whole procedure proposed in this work. The numbers in brackets are the imposed and strictly controlled flow rates, in ml/mn. When further purification steps are required, before obtaining extremely pure Ra, Nd or Pa in some circumstances, see the text.

Acid	Ba	2σ	n	Ra	2σ	n	Sm	2σ	n	Nd	2σ	n	Th	2σ	n	Pa	2σ	n	U	2σ	n
	%	%		%	%		%	%		%	%		%	%		%	%		%	%	
HNO3 7M	96.8	3.6	5	107.1	1.9	2	51.5	4.6	3	0.6	0.6	6	0.03	0.05	3	-	-	-	0.04	0.08	3
HNO3 7M	2.4	1.2	5	2.0	0.2	2	51.9	11.3	3	95	6.1	6	0.07	0.1	3	-	-	-	0.2	0.2	3
HCl 9M	0.1	0.2	4	-	-	-	0.06	0.09	3	2	0.2	4	93	5.2	3	-	-	-	0.004	0.008	4
HCl 9M/HF	0.0	0.0	4	-	-	-	0.005	0.009	3	0.3	0	4	2.5	1.6	3	97.9	0.7	3	0.06	0.1	4
HCl 0.5M	0.0	0.0	4	-	-	-	0	0	3	0.2	0	4	0.08	0.05	3	-	-	-	99.1	0.8	4

Table 2

Average recoveries (%) obtained from several calibrations for each tracer (the number of calibrations allowing the average calculation in each case are identified in the columns “n” and the 2σ column corresponds to twice the standard deviation of this average). The major tracer eluted in the corresponding acid fraction is highlighted in dark grey. The remaining numbers reflect the abundance of any other tracer in the considered fraction (ex: the abundance of Th is 2.5 ± 1.6 % in the Pa fraction and 0.07 ± 0.1% in the Nd one)

Figure captions

Figure 1

Elution peaks of the different tracers, using a PFE column of 240 mm length (L) and 6 mm internal diameter (\emptyset), without flow rate control. The circle underlines the bad separation of the first fractions.

Figure 2

Elution peaks of the different tracers, using a Quartz (Qtz) column of 340 mm length (L) and 4 mm internal diameter (\emptyset), with a rigorous flow rate control using a peristaltic pump mounted at the base of the column. Resulting elution duration is of 7h30

Figure 3

Comparison of the extraction of Ra with that of Ra, within a complex standard of 65 elements: the Nd peak only is shown here, illustrating the satisfying separation of the tracers between the different fractions.

Figure 4

Zoom on the REE elution, showing that the HREE are eluted before the LREE, including Sm which allows a good pre-purification of Nd.

Figure 1

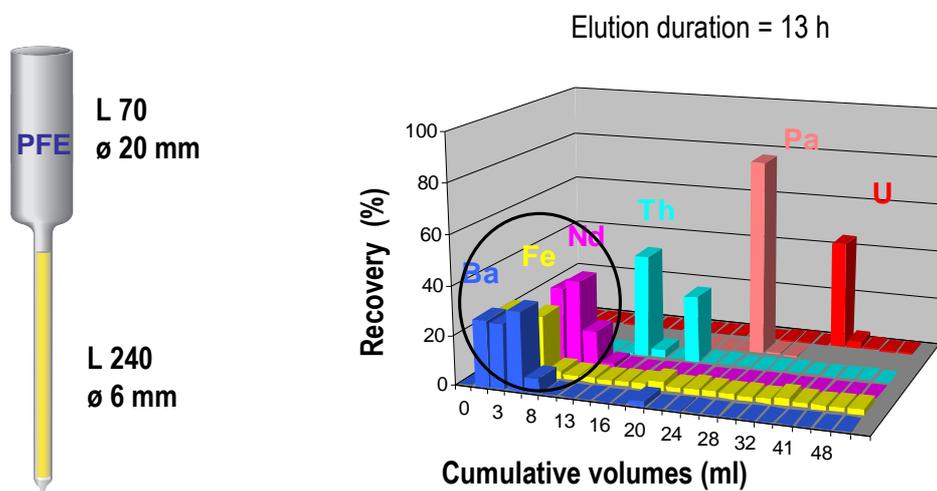


Figure 2

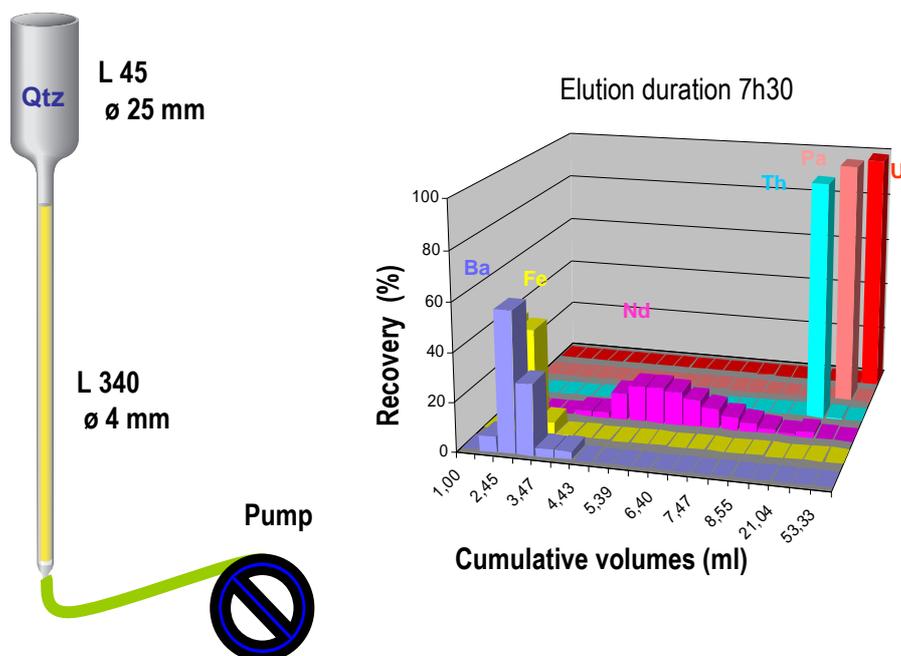


Figure 3

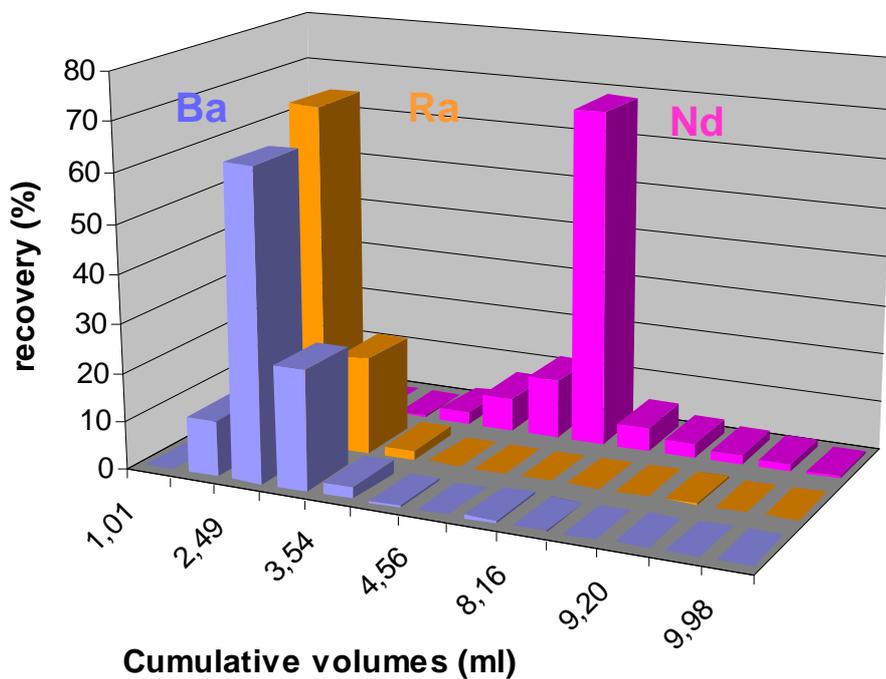
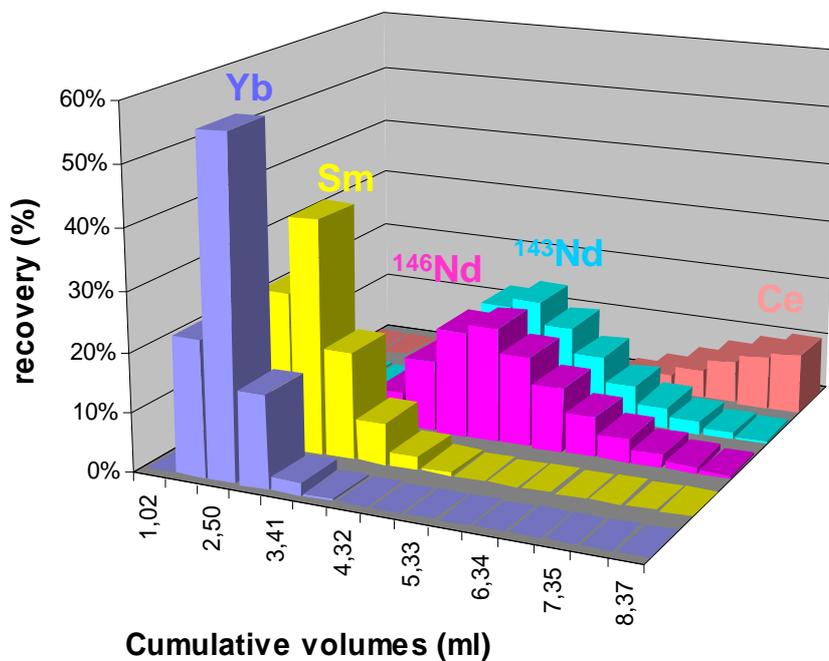


Figure 4



CHAPITRE II

PARTIE 3 CORRECTION DE LA MESURE

I. Amélioration de la propagation des erreurs affectées à la mesure du Th et du Pa

Au cours du traitement des données dupliquées du Th ainsi que des données de Pa, dissous et particulaires, une grande attention a été portée aux erreurs associées à la valeur définitive de la concentration, nous permettant d'améliorer la propagation des différentes erreurs sur les signaux mesurés. Les erreurs anciennement reportées dans la littérature correspondaient essentiellement à des erreurs liées aux erreurs de mesures lors du comptage en spectrométrie alpha ou gamma, ainsi que des erreurs de blancs, exprimées dans un intervalle de $\pm 1 \sigma$ (Anderson et Bacon, 1983, Nozaki et al., 1985, Scholten et al., 1995).

Mais depuis la récente mise en place d'études du Pa/Th dans l'eau de mer (Choi et al., 2001, Moran et al., 2002, Edmonds et al., 2004, Thomas et al., 2006) un intérêt plus vif a été porté à la prise en compte des erreurs associées aux mesures de ces radionucléides. Ainsi, une bonne estimation de l'erreur associée à une concentration donnée pour un radioélément dans l'eau mer inclus : le bruit machine, la statistique des mesures spectrométriques, les blancs, les corrections de traînée de pic (tailing de ^{232}Th) ou « sensibilité en abondance » et les contributions des différents spikes ^{229}Th , ^{233}Pa , ^{236}U et dans notre cas d'étude un spike de ^{228}Ra .

I.1. Les blancs

Afin de vérifier toute contamination éventuelle des échantillons au cours des manipulations et de la mesure, des échantillons « témoins » ou blancs sont réalisés.

Pour KEOPS, 3 blancs ont été réalisés à bord pour le dissous. L'analyse des blancs appliqués à la mesure de l'eau de mer a été réalisée sur 10 L d'Eau MilliQ filtrés une deuxième fois (comme décrit dans le Chapitre II, *Partie I*) à travers deux types de filtres : soit Durapore (à appliquer aux stations A11, A3-33 et C11), soit Versapore (pour toutes les autres stations). Ces blancs correspondent à des filtres ayant subi la même chaîne d'échantillonnage, de manipulations et de mesure que les échantillons d'eau de mer. Ainsi, les blancs Durapore et Versapore 2 présentés dans le **Tableau 1** donnent une information sur la correction à apporter au signal réel de l'échantillon d'eau de mer. Un autre blanc, nommé Versapore 1, non présenté dans cette étude, a été réalisé à partir d'un filtre Versapore 142 mm coprécipité et spiké en Pa et Th comme un échantillon de dissous, mais aucune mesure précise n'a pu être réalisée pour ce blanc suite à des problèmes analytiques.

Dans la plupart des cas, les filtres Versapore de diamètre 142 mm ont été utilisés. Toutefois des filtres de 293 mm de diamètre ont été ajustés à 142 mm pour les besoins de l'échantillonnage. Le blanc de ces filtres découpés, noté Versapore 2, est présenté dans le **Tableau 1**.

Il n'y a pas de différence dans la contribution des blancs des deux types de filtre, Durapore ou Versapore, au signal de ^{230}Th de l'échantillon. En revanche, concernant le ^{231}Pa , le rapport moyen du signal du blanc Durapore sur les échantillons est de 48 % et de 16 % pour celui du blanc Versapore. Cependant, la mesure de ces deux blancs (Durapore et Versapore) est fortement perturbée et proche du bruit de fond, avec un bruit de fond sur le signal du blanc Durapore de 78 % et de 91 % sur le signal du blanc Versapore. Ainsi, la différence, d'un facteur 3, entre les blancs de ces deux filtres est probablement liée au rapport signal sur bruit. En outre, n'ayant analysé qu'un exemplaire de chaque filtre, nous ne pouvons dresser de

réelles conclusions quant à une source de contamination en ^{231}Pa plus élevée lors de l'utilisation de filtres Durapore par rapport aux Versapore.

Pour filtrer les particules, des filtres Durapore et Versapore de diamètres 142 mm et 293 mm ont été utilisés. Les blancs de particules ont été réalisés en milieu propre au LEGOS sur des filtres Versapore de diamètre 293 mm.

L'échantillonnage ayant été réalisé sur des filtres de deux diamètres différents, l'application à tous les échantillons particuliers des blancs mesurés sur les plus grands filtres a peut-être généré une sur-estimation des blancs particuliers et une légère sous-estimation des concentrations des particules. Cependant, nous avons pu vérifier qu'une valeur légèrement plus faible du blanc n'engendrerait pas de grande variation de la concentration finale des particules et que cette variation restait comprise dans l'erreur totale associée. Le signal des blancs de filtres est très proche du bruit de fond qui représente environ 82 % de signal du blanc. On atteint la limite de détection.

Le nombre de blancs réalisés lors de l'échantillonnage ne nous a pas permis de faire une étude statistique approfondie des blancs mais une comparaison avec les blancs obtenus dans le cadre de l'analyse multi-traceurs de KEOPS avec celles issues de la littérature est reportée dans le **Tableau 2**.

Types de blancs	^{230}Th (fg)		^{231}Pa (fg)		N
	mean	std	mean	std	
Blancs filtres (Versapore Ø 293 mm) + réactifs (contribution pour particules)	5.7	2.3	0.30	0.19	2
Blancs filtres (Durapore) + réactifs (contribution au dissous)	1.21	0.29	1.75	0.29	1
Blancs filtres (Versapore 2) + réactifs (contribution au dissous)	1.24	0.8	0.55	0.27	1
Blancs spike ^{229}Th	0.8	0.4	Pas de contribution		
Blancs spike ^{233}Pa AWI Celia (second spike)	0.32	0.11	1.28	0.15	4
	Contribution non significative				

Tableau 1 Ce tableau récapitule la contribution des blancs de chimie totale pour le dissous et pour les particules, en utilisant différents types de filtres et la contribution des principaux spikes utilisés pour la mesure des échantillons dissous et particulaire de ^{230}Th et ^{231}Pa de KEOPS.

Types de blancs	^{230}Th (fg)		^{231}Pa (fg)		Références
	mean	std	mean	std	
Blancs chimie totale					
<i>Pour 15-20 L eau de mer (filtres Ø 142 mm)</i>	5.79	1.08	0.63	0.13	<i>Choi et al. 2001</i>
<i>Pour 2 L eau de mer non filtrée</i>	0.4	0.3	0.13	0.04	<i>Edmonds et al. 2004</i>
<i>Pour 10-20 L eau de mer (filtres Nuclepore Ø 142 mm)</i>	0.47	0.10	0.016	0.016	<i>Moran et al. 2002 (diss)</i>
	3.0	0.2	0.150	0.020	<i>Moran et al. 2002 (part)</i>

Tableau 2 Récapitulatif, basé sur les valeurs de la littérature, des différentes contributions (en fg) des blancs de chimie en ^{230}Th et ^{231}Pa lors de la mesure d'échantillons d'eau de mer.

Nous avons établi une valeur de limite de détection comme égale, dans notre cas, à 3 fois la différence de quantité de ^{231}Pa entre les deux blancs de filtres pour les particules. La limite de détection est la plus petite concentration pouvant être quantifiée avec une incertitude acceptable et est généralement définie comme la moyenne des blancs à laquelle on ajoute 3 fois l'écart type. Cependant, comme nous ne disposons que de deux mesures de blancs de filtres, et peu reproductibles du fait du fort bruit sur le signal, la différence de ces deux blancs permet d'estimer une limite de détection plus proche de la réalité, avec une valeur finale de 1.7 fg.

Lorsque la valeur de la limite de détection représente une grande proportion de la quantité de ^{231}Pa mesurée dans l'échantillon, nous pouvons considérer que la concentration finale déduite a peu de sens et il sera donc difficile d'interpréter ces valeurs. Ainsi sur 19 échantillons de Pa particuliers mesurés, 5 présentent des valeurs très proches de la limite de détection avec une contribution supérieure à 10 % de la limite de détection sur la quantité de ^{231}Pa de l'échantillon. Il s'agit des échantillons particuliers : C11 2000 et 3200 m, A11 200 et 300 m et Kerfix 100 m.

I.2. Validation des données

a) Propagation des erreurs

La propagation des erreurs a été rendue plus rigoureuse (toujours avec la prise en compte de l'erreur statistique de mesure, mais aussi des erreurs, mieux affinées, amenées par les blancs, le spike ou d'autres erreurs liées aux corrections) en tenant compte de la contribution à l'incertitude de nombreux paramètres liés aux manipulations et à la mesure. Ainsi, l'erreur finale correspond aux corrections suivantes :

Erreurs sur la mesure et la détermination des rapports $^{229}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ et $^{233}\text{Pa}/^{231}\text{Pa}$:

- l'erreur statistique de la mesure est l'écart-type des mesures au MC-ICP-MS, soit 20 scans ou 20 comptages consécutifs pour un échantillon donné,
- la correction de la contribution des blancs de HNO_3 2% passés entre chaque échantillon et assurant un rinçage du système avant chaque mesure, limitant les effets de contamination entre échantillons. En effet, le Th, le Pa et l'U sont des éléments à fort effet mémoire, qui vont avoir tendance à se coller aux différentes parties du système de nébulisation (particulièrement lors de l'utilisation du système Aridus).

A l'issue des mesures des échantillons les plus concentrés, la contribution de ces blancs peut représenter jusqu'à 80 % du signal de Pa d'un échantillon plus dilué s'il est mesuré juste après, car l' HNO_3 2% seul n'est peut-être pas assez efficace pour réduire l'effet mémoire du Pa, habituellement lavé avec un mélange de HNO_3 et d' HF (Choi et al., 2001, Pichat et al., 2004, Regelous et al., 2004). L'utilisation d'un tel mélange n'a pu être fait avec notre Neptune, en raison de la présence de pièces en verre, sensibles à l'utilisation d' HF . Cette forte contribution croisée des blancs suggère que plusieurs lavages en HNO_3 2% doivent être intercalés entre chaque échantillon ou que le temps de rinçage avant chaque échantillon doit être augmenté.

La correction des blancs de HNO₃ 2% est effectuée en soustrayant, au nombre de coups de Pa, la moyenne des blancs encadrant l'échantillon. Pour le Th, comme deux lavages sont nécessaires entre les échantillons (un lavage en HNO₃ 5% puis en HNO₃ 2%), seule la contribution du blanc HNO₃ 2% mesuré avant la mesure est soustraite.

- La correction de traînée de pic de ²³²Th ou « tailing » qui affecte les masses 230 et 231. L'étude du tailing et de la sensibilité en abondance sera traitée plus amplement dans le paragraphe c) de cette *Partie 3*.
- La correction du bleeding de ²³³U dans la fraction Pa en cas de mauvaise séparation de l'U et du Pa, i.e la correction de la contribution éventuelle d'²³³U au signal de la masse 233 mesurée afin d'estimer le rapport 233/231 de l'échantillon. Cette correction sera abordée dans le paragraphe d) de cette *Partie 3*.
- La correction du fractionnement.

Nous avons ensuite estimé les incertitudes associées à chaque paramètre intervenant dans le protocole analytique. Ces incertitudes sont estimées en propageant les erreurs engendrées par les blancs de chimie, l'addition de spikes (leurs concentrations mais aussi leur contribution au signal de ²³²Th, ²³¹Pa et ²³⁰Th) suivant l'**Equation 1**:

$$\Delta f(x_i) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2} \times \Delta x_i^2 \quad \text{Équation 1}$$

Cet algorithme aux dérivées partielles, représente la fonction $f(x_i)$ de n variables x_i entachées d'erreurs statistiques, généralement définies par leur écart type. Cette équation permet d'estimer des erreurs totales très précises qui représentent en moyenne 14 % et 5 % du signal final de Pa des échantillons dissous et particulaire respectivement. Cependant, de très fortes erreurs de 90 % ont été obtenues pour des échantillons de Pa présentant de forts blancs machine entre échantillons et donc des risques de contamination croisée.

Ainsi, pour des erreurs calculées lors de la mesure d'échantillons de Th dans l'eau de mer, traités sans cette propagation d'erreur, ont avait tendance à sous-estimer de 10% l'erreur finale associée à la mesure. Cette différence d'estimation d'erreur était moins marquée pour la mesure du ²³²Th dissous ou du ²³⁰Th particulaire.

b) *Correction du fractionnement isotopique*

Le fractionnement isotopique, ou discrimination en masse, est lié à une différence dans l'ionisation et le transport dans la machine des éléments en fonction de la masse. Ainsi les éléments légers vont être ionisés plus rapidement que les lourds, induisant progressivement un biais entre les mesures des rapports de différents isotopes. Cet effet est proportionnel à l'écart de masse entre deux isotopes. Il est corrigé en encadrant régulièrement une série de 4-8 échantillons par des standards. Ces standards sont : pour le Thorium, un standard de Th IRMM-035 spiké en ²²⁹Th (contrôle de la stabilité du rapport ²²⁹Th/²³²Th=1.22± 0.09 x10⁻⁵ pour l'année 2006) et dans le cadre des mesures de Pa, un standard d'U SRM 4321C (stabilité de la valeur du rapport ²³⁸U/²³⁵U=139.67±0.02). L'utilisation 1) d'un standard spiké en Th et 2) d'isotopes d'Uranium pour contraindre le fractionnement affectant le Pa est imposé par le

fait qu'il n'existe pas d'isotope du Th et du Pa pour contrôler leurs biais de masse en interne (comme ceci est fait avec le Nd par exemple) et l'ajout d'un spike d'U à l'échantillon (^{238}U et ^{235}U déjà naturellement présents dans l'échantillon) augmenterait l'incertitude de mesure.

La correction du fractionnement est pratiquement négligeable pour le Pa (**Figure 1 b**), car il y a très peu de discrimination en masse sur l'U. En revanche, on observe plus de variations du rapport $^{229}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ au cours de la mesure (**Figure 1 a**), mais l'incertitude générée reste néanmoins faible par rapport à l'erreur totale sur la mesure.

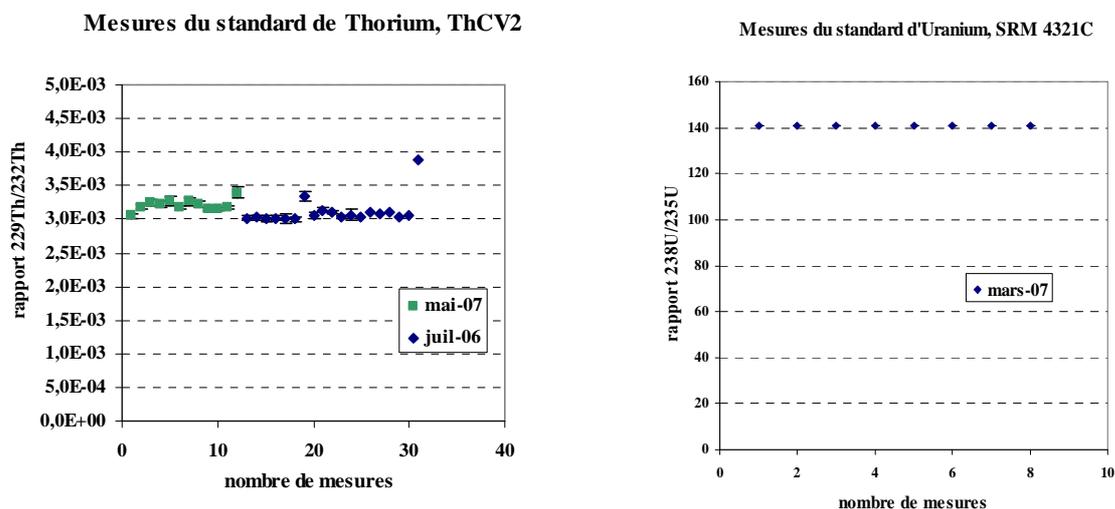


Figure 1 Suivi des standards de Thorium IRMM-035 (a) et d'Uranium SRM 4321C (b) utilisés pour contrôler le fractionnement lors de la mesure au MC-ICP-MS

c) *Correction du tailing et de sensibilité en abondance*

Les études de *Choi et al. (2001)*, *Pichat et al. (2004)*, *Thomas et al. (2006)* ont montré l'importance de corriger le signal obtenu sur les masses 230 et 231 de la sensibilité en abondance liée au ^{232}Th . *Choi et al. (2001)*, *Pichat et al. (2004)* ont montré que cette correction de sensibilité de abondance se révélait moins significative dans le cas de mesures de l'eau de mer.

Deux méthodes sont possibles pour corriger de la sensibilité en abondance :

- Une première méthode consiste à mesurer les demi-masses encadrant la masse à mesurer pour chaque échantillon. Par exemple pour le 230, on mesurera aussi le 229.5 et 230.5 afin de vérifier l'effet de la traînée de pic de ^{232}Th sur le ^{230}Th (*Choi et al., 2001*, *Roy-Barman et al., 2002*). Dans le cas des demi-masses, on calcule ensuite la moyenne de la contribution et on la soustrait au signal de 230 obtenu. Cette correction est linéaire.
- Une deuxième méthode basée sur celle de *Choi et al. (2001)* et récemment mise au point par Jean Riotte et Aurélie Violette au LMTG, consiste à mesurer plusieurs standards de Th de concentration différente et d'en étudier la traînée de pic de ^{232}Th . Cette étude est réalisée avant le lancement d'une séquence de mesure. Des différentes traînées de pics obtenues (cf. exemple sur la **Figure 2**) on déduit une loi affine et la correction de sensibilité en abondance appliquée est réalisée par une loi exponentielle généralisée.

Afin d'estimer la méthode la plus adaptée pour contrôler l'influence du ^{232}Th sur le signal des échantillons d'eau de mer, nous avons réalisé ces deux tests.

Pour la plupart des échantillons KEOPS, une correction a été réalisée en mesurant les masses encadrant les pics de ^{230}Th et de ^{231}Pa à chaque mesure de l'échantillon. Ainsi, pour le ^{230}Th les masses 229.5 et 230.5 (ou 229.7 et 230.3 pour les duplicats en 2007) ont été mesurées. La mesure des tiers de masses s'est révélée moins avantageuse que celle par les demi-masses car ces masses sont trop proches du pic de 230 duquel elles font souvent partie.

Une autre étude a été réalisée en mesurant des standards de Th (IRMM-035), de différentes concentrations similaires à celles attendues dans les échantillons de Th de KEOPS. Des solutions de 5 à 0.25 ng/g de ^{232}Th ont été analysées au MC-ICP-MS et les nombres de coups mesurés pour chaque dixième de masses compris entre 229.5 et 230.9. Les résultats de ces tests sont reportés dans le **Tableau 3** et la **Figure 2**.

^{232}Th (ng/g)	Dixièmes de masse (nombre de coups)										Rapports	
	229.5	229.6	230	230.3	230.4	230.5	230.6	230.7	230.8	230.9	229.5/230	230.5/230
5	3	4	519	8	11	13	18	21	27	36	0.006	0.025
2.5	2	3	222	4	5	5	7	9	12	16	0.009	0.023
1	1	2	90	1	2	2	3	4	4	6	0.011	0.022
0.5	1	2	49	1	1	1	2	2	3	4	0.020	0.020
0.25	1	2	20	1	1	1	1	1	1	2	0.050	0.050

Tableau 3 Correction des effets de tailing pour des standards de ^{232}Th de concentrations différentes.

Le tableau ci-dessus indique que la correction de la sensibilité en abondance sur le ^{230}Th est négligeable à partir d'une concentration en ^{232}Th inférieure à 1 ng/g. En effet, en dessous de cette concentration, on atteint un seuil de l'ordre de 1 cp sur les dixièmes de masses équivalent au bruit de fond machine. De fait, la correction exponentielle est beaucoup plus intéressante pour des analyses caractérisées par des valeurs très fortes de ^{232}Th , ce qui est le cas des mesures dans le sédiment ou les roches par exemple. Sur la **Figure 2** qui représente les différentes traînées de pics obtenues avec des standards de Th de concentrations différentes, les faibles coefficients de régression montrent que pour des concentrations de ^{232}Th plus proches de celles de l'eau de mer (< 1 ng/g), une correction exponentielle n'est plus appropriée ($R^2 = 0.27$).

Au vu de ces résultats, une régression linéaire a donc été préférée à une correction exponentielle de la traînée de pic de ^{232}Th . Pour le ^{231}Pa , la correction de traînée de pic a été effectuée à partir des masses 230.7 et 231.3. Comme nous l'avons dit précédemment, la mesure des tiers de masses est moins précise que celle des demi-masses pour estimer la sensibilité en abondance car les tiers de masses font souvent parties du pic à mesurer. Il serait donc préférable de mesurer les demi-masses 230.5 et 231.5 à la place.

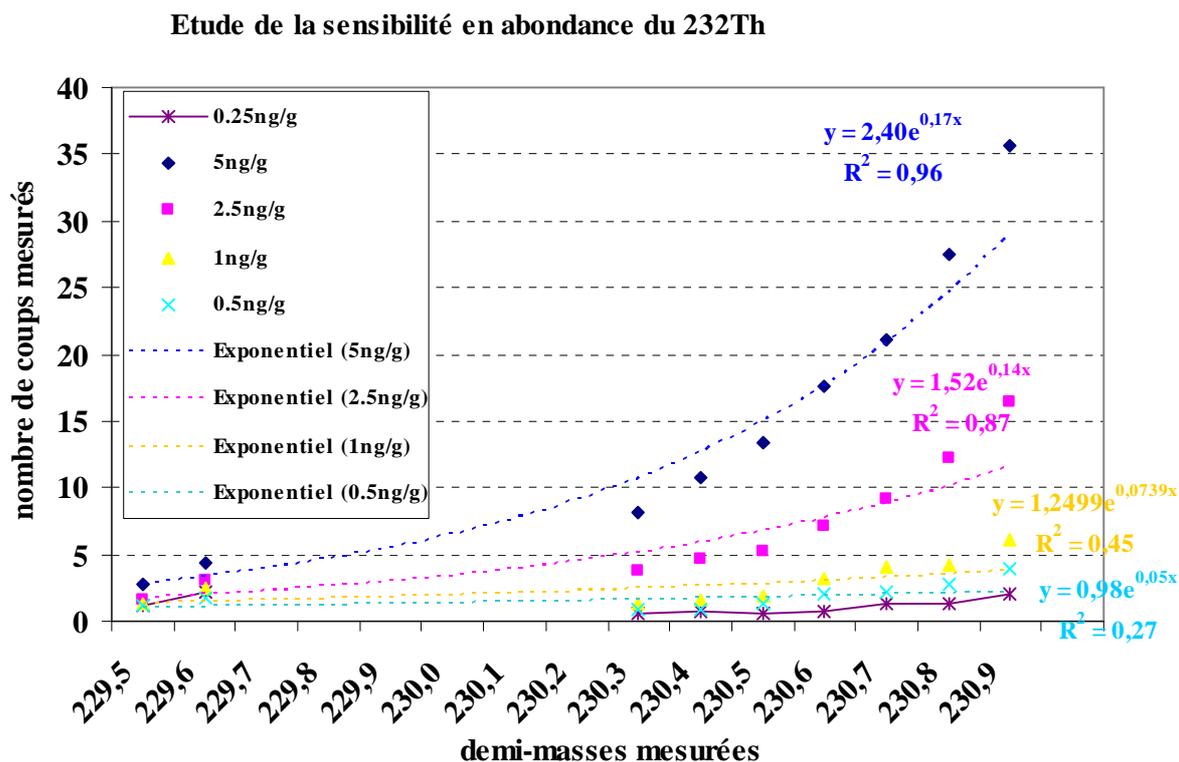


Figure 2 Etude de la traînée de pic de ^{232}Th pour des standards de concentrations de ^{232}Th différentes.

L'influence de la correction du tailing appliquée à la masse 231 a été vérifiée et une contribution de la traînée de pic de ^{232}Th de 7 % sur un échantillon de dissous (station B11, 2800 m) induit par exemple, une différence de la concentration finale corrigée et non corrigée du tailing < 10 %. Pour un échantillon particulière (exemple: station Kerfix à 100 m avec un tailing de 29 %), la différence induite par la correction du tailing sur la concentration finale est de 40 %. L'influence d'un fort tailing est représentée dans la **Figure 3** pour les stations B11 en dissous et Kerfix pour les particules. La **Figure 3 b**, station Kerfix montre que pour les particules, des sensibilités en abondance de l'ordre de 20 % entraînent des variations plus importantes de la concentration finale de ^{231}Pa (environ 40 %). Un contrôle de cette sensibilité est donc toujours recommandé lors de la mesure du ^{231}Pa dans des échantillons marins, en particulier lors de la mesure de matériel particulière dans l'océan d'autant plus lorsque le rendement de Pa est faible et qu'on se rapproche de la limite de détection.

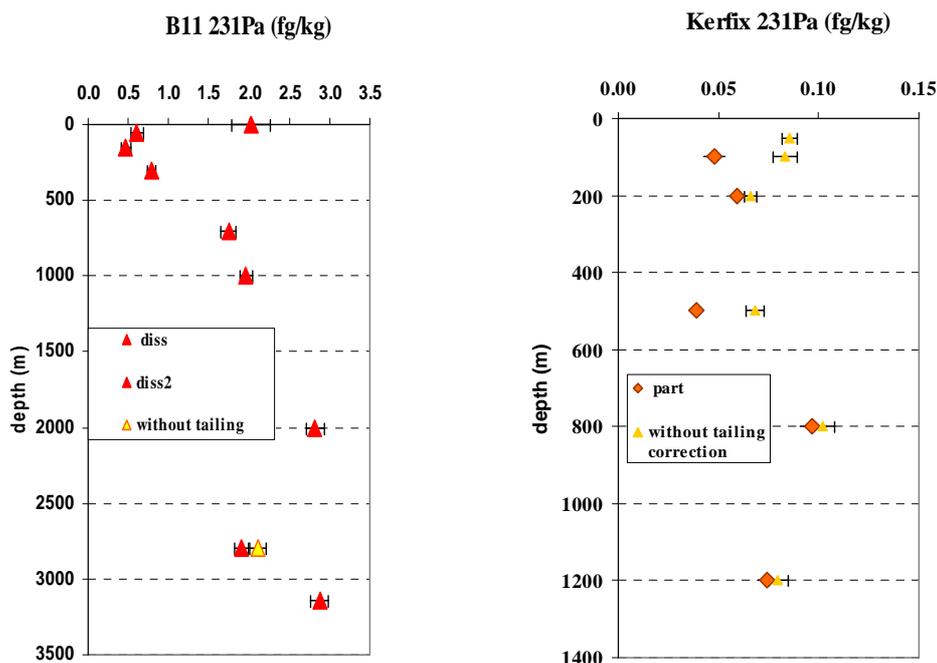


Figure 3 Influence du tailing : Pour les échantillons de la station B11 (a), avec une sensibilité en abondance allant jusqu'à 7% pour le point à 2800 m, on remarque que la correction n'induit pas une grande différence dans la valeur finale de la concentration. Pour les particules (b), les valeurs de tailing sont de 29 % et 20% pour 50m et 500 m respectivement, la correction devient alors significative (Note : le point Kerfix 100 m est dans la limite de détection qui représente 34 % de la quantité mesurable).

L'influence éventuelle d'hydrures $^{232}\text{Th}^1\text{H}$ sur le signal du ^{233}Pa (Pa; U) est réduite ici par l'utilisation d'une membrane de désolvatation et le prélèvement de petites quantités d'échantillons par un nébuliseur μ -concentrique. *Choi et al. (2001)* ont montré que l'utilisation de tel système réduisait significativement la formation d'hydrures $^{232}\text{Th}^1\text{H}$ et ont obtenu pour la mesure du rapport 233/232 des valeurs de 0.95×10^{-5} . Nous ne disposons que d'une mesure simultanée de la masse 233 et de la masse 232.5 lors de la mesure d'une solution standard de Th réalisée avec la méthode appliquée à la mesure du Pa (i.e Aridus, mesures des différents isotopes du Th, Pa, U). Pour cette unique mesure, les résultats suivants ont été obtenus (Tableau 4, ci-dessous) :

Mesures	Standards Th	232	232.5	233
LEGOS (Neptune)	^{232}Th à 0.8 ng/g	6.1×10^6 cps	117 cps	29 cps
Choi et al., 2001	^{232}Th à 1ng/g	4.4×10^6 cps	276 cps	43 cps

Tableau 4 Interférences par le ^{232}Th et la formation d'hydrures $^{232}\text{Th}^1\text{H}$ sur la mesure de la fraction Pa et comparaison avec les données de *Choi et al., (2001)*.

Le Tableau 4 montre que la contribution des hydrures $^{232}\text{Th}^1\text{H}$ à la mesure du ^{233}Pa (Pa; U) avec notre Neptune, est faible puisque apparemment inférieure à celle de (*Choi et al., 2001*), considérée comme ayant peu d'influence sur la mesure du ^{233}Pa (Pa; U).

En revanche, nous n'avons pu effectué de correction du tailing de ^{232}Th sur la masse 233 car aucune mesure de la masse 232.5 n'a été faite lors de l'analyse des échantillons de Pa. Toutefois, la traînée de pic de ^{232}Th sur le 233 ne devrait pas induire une correction significative, car les fractions de Th et de Pa étant bien séparées, peu de ^{232}Th passe dans la fraction Pa et la concentration en ^{232}Th n'excèdera jamais les 5 ng/g. De plus, la traînée de pic

affecte principalement les masses plus faibles telles que le 231 et 230, que les masses plus élevées telles que le 233.

d) *Correction du bleeding dans la fraction Pa*

Nous avons vu précédemment qu'une quantité connue de ^{236}U était ajoutée à chaque échantillon avant séparation sur colonne afin de déterminer si la séparation Pa/U était efficace et contrôler qu'il n'y ait pas de ^{233}U dans la fraction Pa analysée, ce qui induirait une perturbation sur la mesure du ^{233}Pa . Cependant, si la chimie ne marche pas de façon optimale - en particulier pour des raisons de matrice - et que de l' ^{236}U est élué avec le Pa, nous avons la possibilité de le corriger en estimant le pourcentage de ^{236}U présent dans la fraction Pa par une règle de trois, en comparant le nombre de coups de ^{236}U dans la fraction Pa à celui d'un spike de ^{236}U de concentration connue. Ce pourcentage est ensuite appliqué à la masse $^{233}(\text{Pa}; \text{U})$ pour déterminer la contribution du bleeding de ^{233}U sur la masse 233 suivant l'équation :

$$n^{233}\text{Pa}_{\text{final}} = n^{233}\text{U}_{\text{ech}} - \left\{ \left(\frac{n^{236}\text{U}_{\text{ech}}}{n^{236}\text{U}_{\text{std}}} \right) \times n^{233}\text{U}_{\text{ech}} \right\} \quad \text{Equation 2}$$

Le nombre de coups de 233 est alors corrigé de ce pourcentage pour obtenir un nombre de coups de ^{233}Pa , qui est intégré dans le calcul du rapport 233/231 de la dilution isotopique. Les valeurs de bleeding obtenues dans le cadre de nos analyses sont déterminées suivant la méthode précédemment décrite et sont la plupart des échantillons de l'ordre de 0.01 %, indiquant l'excellente séparation entre le Pa et l'U. Des corrections de bleeding sont donc négligeables pour ces échantillons (quand les valeurs de bleeding sont < 0.01 %) car les valeurs obtenues sont très faibles par rapport à celles obtenues sur des sédiments (*Sylvain Pichat et al., 2004*) et en accord avec les valeurs de la littérature obtenues pour l'eau de mer (*Choi et al., 2001, Thomas et al., 2006*). Cependant, nos pourcentages ne sont pas directement comparables à ceux publiés par ces auteurs, car nos méthodes de calculs diffèrent l'une de l'autre. En effet, ce pourcentage de bleeding est estimé dans la littérature en fonction de la mesure de la « fraction Uranium » dans laquelle on estime les quantités de chaque isotope de l'U et le rapport 233/236 est comparé par la suite au même rapport obtenu dans la fraction Pa. Un tel calcul n'a pu être réalisé dans notre cas, car les « fractions U » n'ont pas été mesurées pour des questions de temps d'analyse mais aussi de trop fortes différences de concentrations entre l' ^{236}U et les isotopes ^{238}U et ^{235}U car trop peu de ^{236}U a été introduit dans les échantillons par rapport aux importantes quantités d' ^{238}U naturels. De plus, la configuration actuelle des cages de notre Neptune, ne nous permettrait pas de mesurer tous ces isotopes d'uranium simultanément avec de si grands écarts de concentrations.

Ainsi pour la plupart des 54 échantillons de Pa analysés, aucune correction de bleeding n'a été nécessaire. Cependant, 10 de ces échantillons ont été affectés par un fort bleeding avec des valeurs de bleeding allant de 0.5 à 11 %. Pourtant, en dépit de cette valeur de bleeding de 11%, apparemment élevée, nous avons remarqué qu'en corrigeant nos résultats de ce bleeding, il n'y avait pas de modifications sensibles de la concentration finale de ^{231}Pa de l'échantillon (**Figure 4**). Il semblerait donc que dans le cas de l'eau de mer on n'ait pas de grandes corrections à appliquer à nos résultats car l'influence du bleeding est peu significative.

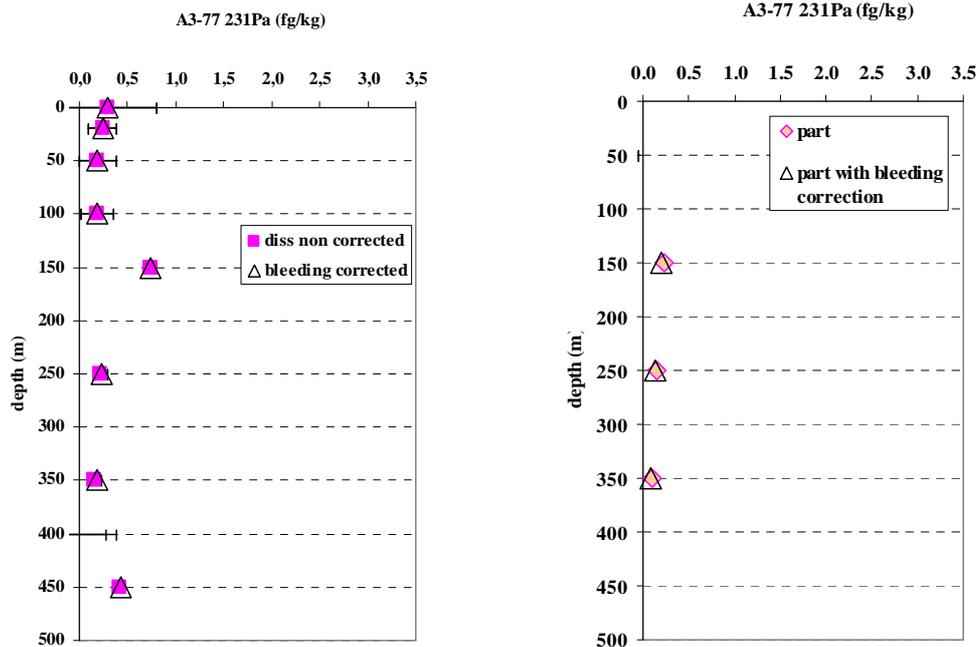


Figure 4 Correction du bleeding. Les concentrations en dissous et particulaire de la station A3-77 sont présentées sur ces graphiques avec (triangles) et sans correction (carrés) de bleeding (comme précédemment décrit dans le texte). Même à 350 m en dissous où le bleeding est de 5 %, on remarque que la variation de concentration engendrée par la correction du bleeding est minimale.

e) Duplicats des échantillons de Thorium

Afin de tester la reproductibilité de nos mesures et valider nos données, les duplicats des échantillons d'eau de mer et de particules stockés pour l'analyse du Pa, ont été analysés en Th presque 1 an après le premier jeu de mesures. Ainsi, pour 24 échantillons de dissous (stations A3-77, C11 et B11) et 12 échantillons particuliers (A3-77, C11 et A11), 50 % du dissous (représentant environ 15 L d'eau de mer) et l'équivalent de 80 % du poids des échantillons particuliers ont été mesurés une seconde fois au MC-ICP-MS.

Une très bonne reproductibilité des mesures a été obtenue pour les concentrations de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dans l'eau de mer, comme reportée sur la **Figure 5**. Pour le ^{232}Th , le coefficient de corrélation reste très bon $R^2=0,94$ (**Figure 5** de droite) avec cependant quelques différences observées dans la gamme des faibles concentrations, pour lesquelles les mesures effectuées la première fois, étaient affectées de fortes barres d'erreur.

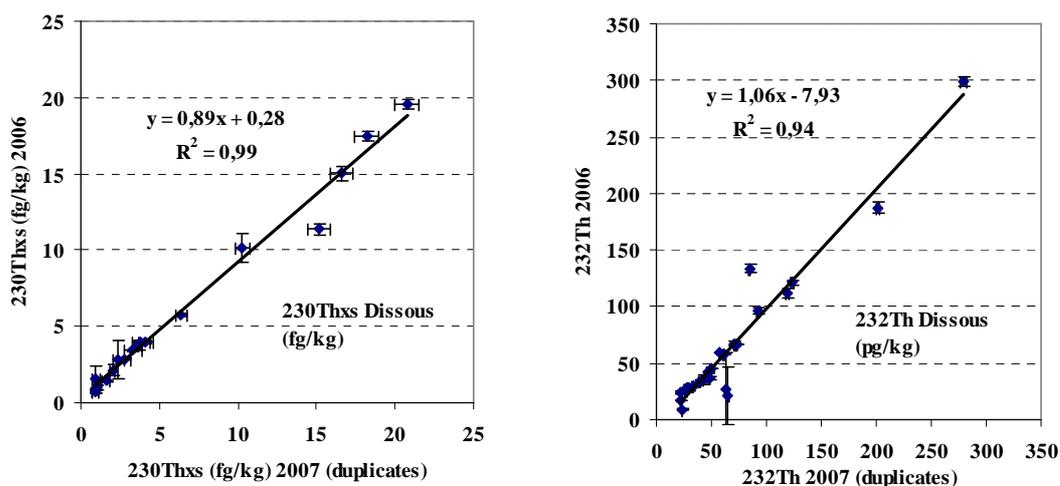


Figure 5 Reproductibilité des mesures de concentrations de ^{230}Th du dissous (gauche, 18 échantillons) et ^{232}Th (droite, 24 échantillons) au MC-ICP-MS en 2006 et en 2007.

Les mesures particulières n'ont pas donné une aussi bonne reproductibilité (Figure 6). Cependant, la mesure des duplicats (en 2007), réalisée sur 80 % du stock collecté au lieu de 20% pour les premières mesures (en 2006), a permis de mieux déterminer les faibles concentrations de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ et à l'exception de quelques valeurs, pour lesquelles le ^{232}Th avait été sur-estimé lors des mesures en 2006, les mesures des concentrations de ^{232}Th ont donné une bonne reproductibilité ($R^2 = 0,92$ si on enlève 2 « outliers »).

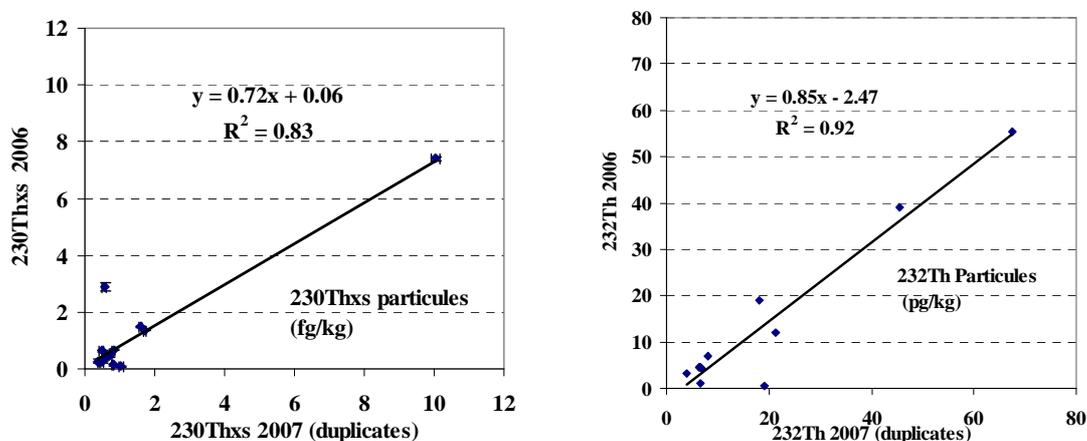


Figure 6 Reproductibilité des mesures des concentrations de ^{230}Th des particules (gauche, 13 échantillons) et ^{232}Th (droite, 11 échantillons) au MC-ICP-MS en 2006 et en 2007.

II. Reproductibilité des mesures spectrométriques

II.1. Entre TIMS et MC-ICP-MS

La plupart des mesures du dissous en Th ont été réalisées sur spectromètre de masse à multi-collection, MC-ICP-MS, en utilisant la méthode décrite dans la *Partie 1* du Chapitre II. Cependant, suite à des problèmes de pannes du Neptune, des échantillons de Th des stations C11 (8 échantillons) et d'une partie de C5 (3 échantillons de fond), ont été mesurés sur spectromètre de masse à source solide, TIMS. Les duplicats de ces échantillons ont par la suite été remesurés sur multi-collection. Les résultats obtenus et représentés sur la **Figure 7** montrent une grande cohérence entre les valeurs du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ mesurées au TIMS et au MC-ICP-MS avec un coefficient de corrélation $R^2=0,98$ et de $R^2=0,95$ pour le ^{232}Th .

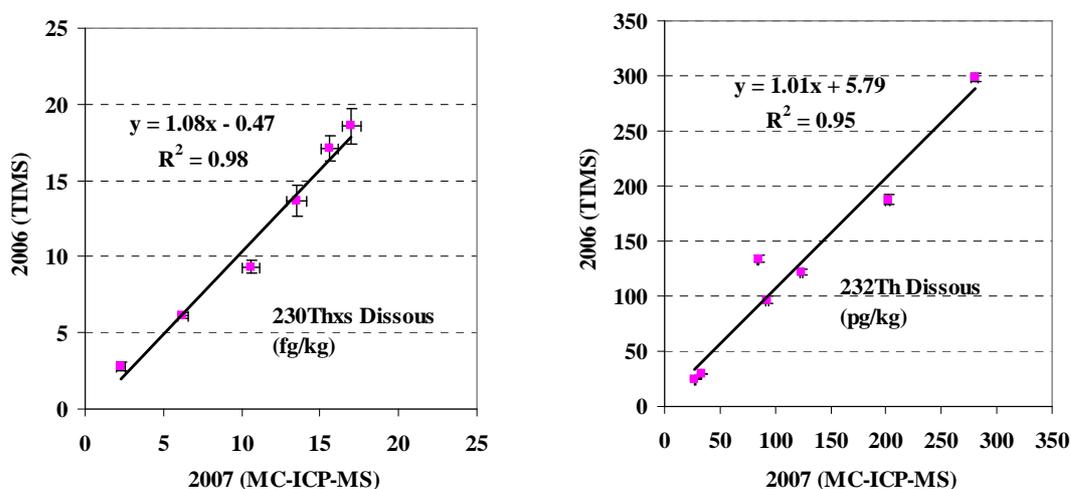


Figure 7 Reproductibilité des mesures des concentrations de ^{230}Th (gauche) et ^{232}Th (droite) entre TIMS et MC-ICP-MS pour les échantillons dissous de la station C11.

II.2. Entre MC-ICP-MS et ICP-MS

Des mesures de ^{232}Th particulières des stations Kerfix, C11, C5, B5 et A3-77 ont été réalisées sur deux spectromètres différents en utilisant la multi-collection (MC-ICP-MS, Neptune, de Thermo Finnigan) ou le spectromètre ICP-MS (Elan 6000). Pour cela, de petits aliquotes (de ~1-2 %) des échantillons particuliers ont été prélevés avant séparation sur colonne et mesurés à l'ICP-MS. La concentration obtenue a par la suite été comparée aux concentrations de ces mêmes échantillons mesurés sur MC-ICP-MS. Les valeurs de concentrations issues de la mesure multi-collection englobent donc l'ensemble de la chaîne d'analyse (la séparation sur colonne et les manipulations nécessaires avant la mesure sur Neptune) et les erreurs associées en sont plus précises.

Les valeurs obtenues sont reportées dans la **Figure 8**. Un coefficient $R^2=1$ montre une excellente reproductibilité des mesures, malgré des différences de manipulations entre les deux types de mesures. Ceci donne une indication rassurante sur les très faibles contaminations en ^{232}Th engendrées par notre procédure analytique (rinçages, centrifugation et séparation sur colonne). Sur 22 valeurs mesurées par ICP-MS et MC-ICP-MS, nous avons dû écarter 4 « outliers ». Ces 4 outliers appartiennent aux stations Kerfix (2 valeurs) et C5 (2 valeurs). Pour ces 4 points, il apparaît que les concentrations mesurées sur MC-ICP-MS et donc estimées par dilution isotopique soient sous ou sur-estimées, du fait respectivement,

d'une trop grande ou trop faible quantité de spike ^{229}Th ajoutée à l'échantillon. Pour ces points seulement, les concentrations de ^{232}Th particulières mesurées sur ICP-MS et estimées de ce fait directement apparaissent donc plus correctes et sont donc préférées aux concentrations MC-ICP-MS pour notre étude.

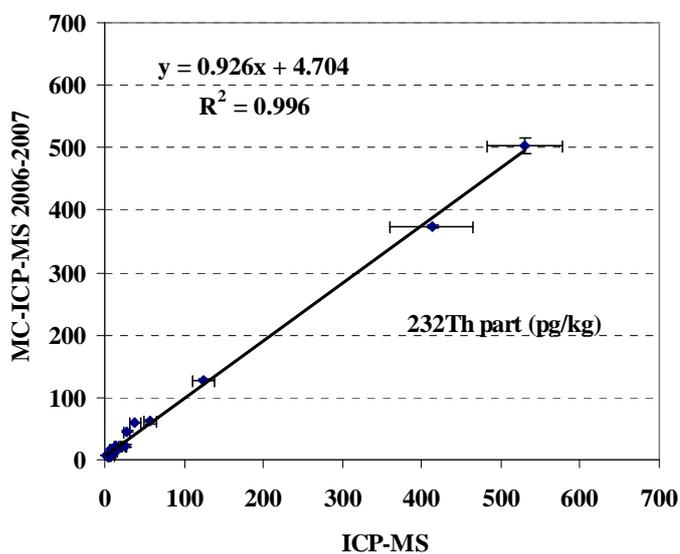


Figure 8 Reproductibilité des mesures de concentrations de ^{232}Th particulaire entre ICP-MS et MC-ICP-MS, pour 22 échantillons.

CHAPITRE III

PARTIE 1 LES ISOTOPES DU THORIUM DANS LE SILLAGE DES KERGUELEN

Présentation de l'article intitulé « Etude de la dynamique des particules dans le sillage des Kerguelen tracée par les isotopes du Thorium » (Venchiarutti et al., en révision)

Résumé

Dans le cadre du projet KEOPS, les isotopes du Thorium ^{230}Th et ^{232}Th ont été analysés afin de mieux comprendre les échanges entre matière particulaire et dissoute. Par conséquent, des stations localisées sur le plateau, dans la zone de bloom (5 stations) et en dehors du plateau, dans les eaux HNLC (4 stations) ont été étudiées.

Pour la plupart de ces stations, la linéarité des profils de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous avec la profondeur a permis d'estimer des vitesses des petites particules chutant au fond de la colonne d'eau et les constantes caractérisant les échanges entre le dissous et le particulaire, telles que les coefficients d'absorption et de désorption du Th sur les particules.

Ces résultats soulignent les contrastes entre les eaux du plateau, lequel est caractérisé par une forte activité biologique pendant les 4 mois de bloom et les eaux HNLC environnantes, représentées par la station Kerfix, située en amont du plateau, dans une région peu perturbée et les 3 stations sur l'escarpement à l'Est du plateau (C11, B11 et A11) qui sont plus exposées aux forts courants et soumises à l'influence des marges du plateau.

Sur le plateau, de faibles vitesses de chute ont été estimées à environ 500 m.an^{-1} . Ces vitesses sont assez surprenantes pour une région de forte productivité biologique où l'export de C est deux fois plus élevé qu'hors plateau et pour laquelle on s'attend donc à ce que les vitesses de chute des particules soient plus élevées.

Ce résultat souligne que dans cette région le modèle de scavenging réversible à une dimension n'est pas adéquat, car il ne tient pas compte de l'advection latérale de masses d'eau sur le plateau. Un modèle prenant en compte l'advection de masse d'eau, provenant du large, et amenant sur le plateau du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ suivant une distribution linéaire augmentant avec la profondeur, telle qu'observée à C11 par exemple, a donc été établi. Ce modèle permet d'illustrer l'effet de l'advection sur les distributions de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ du plateau et montre que pour compenser les apports de Th venant du large et respecter la production *in situ* de ^{230}Th , les vitesses de chute des particules doivent être augmentées, suggérant ainsi une intensification du scavenging à l'arrivée des eaux advectées sur le plateau. Les vitesses de chute calculées avec le modèle 1D seraient donc sous-estimées. Cette remarque a des conséquences importantes : dans tous les échanges côte/large, l'intensification des transports advectifs, susceptibles d'amener des « eaux du large » chargées en Th distribué linéairement sur les premiers 1000 m, imposent de modifier les modélisations classiques de la distribution du Th, mais aussi les stratégies d'échantillonnage : il sera essentiel de documenter le Th en « amont » et en « aval » de ces zones d'échanges côtiers.

Hors plateau, dans les eaux HNLC, les vitesses de chute des petites particules ont été estimées à environ 800 m.an^{-1} et sont caractéristiques des stations du large, de type « océan ouvert » et ce, malgré la proximité du plateau pour les stations situées le long du transect Sud-Est/Nord-Ouest, en bordure du plateau.

Cependant, dans les eaux profondes s'écoulant le long de ce transect, entre la station C11 (au Sud) et la station A11 (au Nord), les concentrations en $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ et ^{232}Th dissous des masses d'eau diminuent de moitié (perte de $50\% \pm 10\%$ sur 510 km de distance). Les similarités des paramètres hydrologiques des masses d'eau profondes à ces stations indiquent que les mêmes masses d'eau circulent dans les couches profondes de ces stations et suggèrent

Chapitre III Partie 1 Les isotopes du Thorium dans le sillage des Kerguelen

donc que cette diminution est plus attribuable à du « boundary scavenging » qu'à la ventilation de ces eaux par d'autres eaux ayant récemment affleuré à la surface.

Pour quantifier le « boundary scavenging » le long du transect Sud-Est/Nord-Ouest, un modèle 1D, ne prenant en compte que le déplacement latéral des masses d'eau et la chute des petites particules, a été réalisé afin de déduire la vitesse liée à la seule chute des particules le long de l'escarpement Est de plateau. L'état d'équilibre a été supposé. Une vitesse de chute « absurde » de 8400 m.an^{-1} a été déduite de ce modèle. Cette vitesse d'un ordre de grandeur plus élevée que celle estimée à partir de la linéarité des distributions de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$, dans les eaux de surface à la même station ne peut s'expliquer que par la prise en compte d'un processus autre que la seule chute des particules. Cette observation conjointement à la diminution de moitié des concentrations de Th le long du bord Est du plateau tend à renforcer l'idée d'une intensification du scavenging le long du plateau, sous l'effet de resuspension de matière depuis le sédiment ou d'une couche néphéloïde comme semble l'indiquer les fortes valeurs de concentrations de Th dans les particules et de ^{232}Th dissous dans la couche d'eau près du fond.

Le lien entre le résumé ci-dessus, l'article accepté qui fait le corps du présent chapitre et les autres chapitres de la thèse est proposé ci-dessous, grâce à un bref résumé du contenu des paragraphes de l'article.

I. Introduction

L'introduction de cet article présente le contexte de la campagne KEOPS, qui a précédemment été présenté dans le Chapitre I, *Partie 1* ainsi que le comportement du Thorium dans l'eau de mer et son étude dans le milieu marin en tant que traceur de la dynamique entre la matière dissoute et les particules, tous deux décrits en détail dans le Chapitre I, *Partie 2*.

II. Echantillonnage et procédure d'analyse

Cette partie de l'article a été plus amplement décrite dans le Chapitre II, *Partie 1* et *Partie 2*.

III. Hydrologie

L'essentiel de l'étude des masses d'eau caractéristiques de l'Océan Austral et de leur circulation dans la région des Kerguelen est retracé dans cette partie, qui s'inspire des travaux de *Park et al. (sous presse)* et vient compléter l'étude déjà abordée dans la *section II.2* du Chapitre I, *Partie 1*.

IV. Résultats

Dans cette partie, les concentrations de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ et ^{232}Th , en solution et sur les particules, sont décrites de manière assez exhaustive. Les profils linéaires du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous avec la profondeur, observés sur le plateau et hors plateau, sont mis en avant. L'écart des distributions de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ par rapport au profil d'équilibre dans les couches profondes des stations C11, B11 et A11 est souligné.

Chapitre III Partie 1 Les isotopes du Thorium dans le sillage des Kerguelen

Sur le plateau, l'influence des apports lithogènes est plus prononcée que dans les eaux HNLC. Les flux d'apport terrigène et de ^{230}Th terrigène ont été estimés - depuis la soumission de l'article qui constitue ce chapitre - à partir du modèle d'*Okubo et al.*, (2007) (**Figure 1** ci-dessous), basé sur la connaissance du ^{230}Th d'origine terrigène et du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dans l'eau de mer calculé à partir de la relation suivante (**Equation 1**) :

$$^{230}\text{Th}_{\text{xs}} = ^{230}\text{Th}_{\text{mesuré}} - ^{232}\text{Th}_{\text{mesuré}} \times \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right)_{\text{litho}} \quad \text{Équation 1}$$

Okubo et al., (2007) ont souligné que les processus de scavenging ne faisaient pas de distinction entre ^{230}Th terrigène ou authigène (océanique). Ainsi, on peut estimer un état d'équilibre entre les deux types de ^{230}Th et leur rapport peut-être défini comme :

$$\frac{\text{Apport}(^{230}\text{Th}_{\text{litho}})}{P_{^{230}\text{Th}}} = \frac{[^{230}\text{Th}_{\text{litho}}]}{[^{230}\text{Th}_{\text{xs}}]} \quad \text{Équation 2}$$

Où $P_{^{230}\text{Th}}$ est la production *in-situ* du ^{230}Th par désintégration de l' ^{234}U égale à 0.026 dpm/m³/an, la concentration du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ (océanique, n°1 dans la **Figure 1**) total est calculée à partir de l'**Equation 1** appliquée à la somme du ^{230}Th dissous et particulaire (noté ^{230}Th total, n°2 dans la Figure 1), puis une moyenne sur toute la colonne d'eau est estimée. On définit ensuite la concentration totale du ^{230}Th terrigène (n°3, **Figure 1**) comme la différence du ^{230}Th total et du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ (océanique). Les apports lithogènes (terrigenes, n°4, **Figure 1**) de ^{230}Th sont déduits de l'**Equation 2** suivante :

$$\text{Apport}(^{230}\text{Th}_{\text{litho}}) = P_{^{230}\text{Th}} \times \frac{[^{230}\text{Th}_{\text{litho}}]}{[^{230}\text{Th}_{\text{xs}}]} \quad \text{Équation 3}$$

La proportion de ^{230}Th d'origine terrigène est ensuite estimée par le rapport du ^{230}Th terrigène (n°3) sur le ^{230}Th total (n°2).

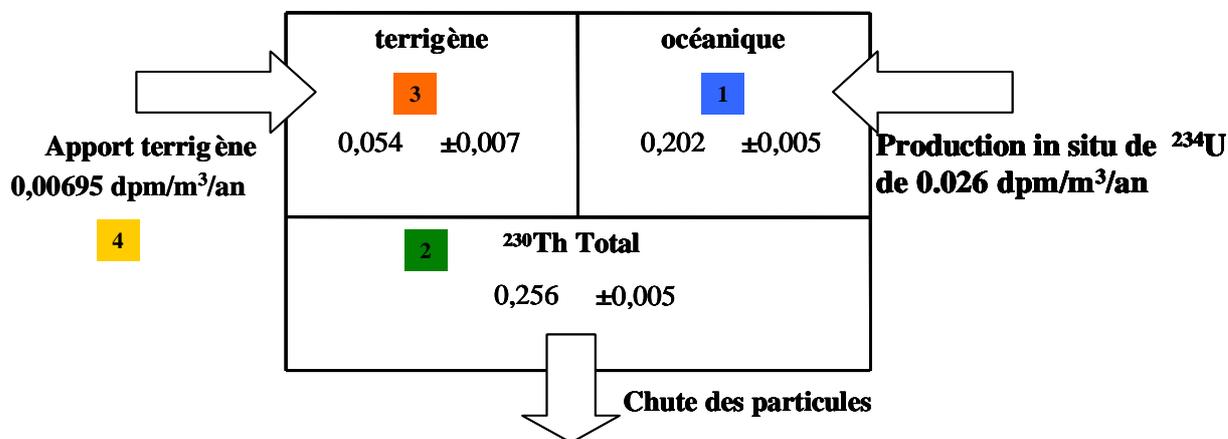


Figure 1 Modèle pour l'estimation du bilan de ^{230}Th dans la colonne d'eau et des apports terrigènes appliqué à la station C5 d'après *Okubo et al.*, 2007.

Chapitre III Partie 1 Les isotopes du Thorium dans le sillage des Kerguelen

Aux stations de plateau, A3-77, B5 et C5, la proportion de ^{230}Th issu du terrigène par rapport au ^{230}Th total varie de 16 à 21% alors qu'aux stations Kerfix et A11, elle n'est que de 9%. En C11, cette contribution est insignifiante puisqu'elle ne représente que 0.2% du ^{230}Th total.

Les flux des apports terrigènes aux stations de plateau sont compris entre 0.005 et 0.007 $\text{dpm}/\text{m}^3/\text{an}$, de l'ordre de 0.002 $\text{dpm}/\text{m}^3/\text{an}$ à Kerfix et en A11 et seulement de 4×10^{-5} $\text{dpm}/\text{m}^3/\text{an}$ à la station C11.

V. Discussion

Cette partie se décompose en plusieurs sous-parties :

1. Kerfix

Cette première partie s'intéresse à l'étude de la station Kerfix, station « du large » en amont du plateau des Kerguelen. Cette station est peu influencée par la forte dynamique observée sur le plateau ou le long de l'escarpement Est du plateau. Ces distributions de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous et particulaires sont caractéristiques de ce type de station, de type « gyre ». L'état stationnaire peut donc être appliqué dans ce cas sans approximation et les équations dérivées du modèle de scavenging réversible, décrites dans le Chapitre I, *Partie 2* peuvent être utilisées pour calculer la vitesse de chute des particules, estimée à $842 \text{ m}\cdot\text{an}^{-1}$ et les constantes d'adsorption $k_1 = 0.72$ (soit environ 1 an) et de désorption $k_{-1} = 5$ (soit à peu près 73 jours). Le coefficient de partition entre particulaire et dissous a été estimé à $K = 0.12$ à cette station et est en accord avec les valeurs de la littérature. Cependant, nous n'avons obtenu de relation d'équilibre, comme attendu, entre les coefficients k_1/k_{-1} et K , puisqu'ici le rapport k_1/k_{-1} n'est exactement égal au coefficient de partition K . Cette différence peut être liée à la détermination des coefficients d'adsorption et désorption (estimés par régression linéaire) ou à la couche de profondeur considérée.

A cette station le temps de résidence de masses d'eau est de l'ordre de quelques années et d'après les constantes dissous/particulaire obtenues, les particules mettront environ 2 ans avant de sédimenter au fond de la colonne d'eau.

2. Les stations du large à l'Est du plateau

a) La couche de surface jusqu'à 1000 m

Les 3 stations C11, B11 et A11, situées sur l'escarpement Est du plateau, le long d'un transect Sud-Est/Nord-Ouest, sont étudiées dans cette partie. Dans un premier temps, l'analyse des eaux de surface et subsurface de ces stations montrent une grande similitude des concentrations de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous, en particulier entre les stations C11 et B11 (**Figure 2**, ci dessous). Ces concentrations de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous identiques aux deux stations suggèrent qu'il s'agit probablement de masses d'eau très proches provenant, via le Fawn Trough, de l'Est du Bassin d'Enderby et contenues dans la langue d'eau froide observée par *Charrassin et al.* (2004). Ainsi, les concentrations de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ des eaux de surface et dans une certaine mesure, de la UCDW arrivant du Sud à la station C11 évolueraient peu en remontant plus au Nord à B11. La linéarité de leurs profils de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous jusqu'à 1000 m (**Figure 2**) a permis d'estimer des vitesses de chute des petites particules à environ $800 \text{ m}\cdot\text{an}^{-1}$, similaires à celle estimée à la station Kerfix, en amont du plateau. Du fait de la non-linéarité de sa distribution de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous entre 0 et 1000 m, un tel calcul n'a pu être réalisé à la station A11, la plus

au Nord du transect. Cette station présente en effet des concentrations élevées en surface et assez homogènes entre 200 et 1000 m ainsi que de fortes concentrations en ^{232}Th dissous avec un maximum à 200 m dans le coeur des eaux d'hiver (WW).

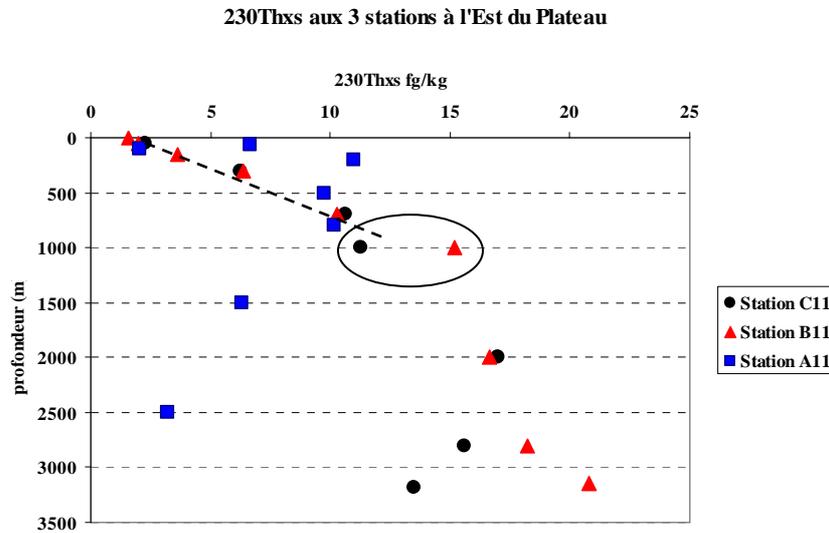


Figure 2 Distributions des concentrations de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous aux 3 stations à l'Est du plateau

b) Les eaux profondes et de fond (de 1000 m au fond)

Les couches profondes des stations C11, B11 et A11 ont des paramètres hydrologiques comparables (température potentielle θ , salinité S , densité potentielle σ et O_2 ...) et sont donc caractérisées par la présence des mêmes masses d'eau profondes comme le montre la **Figure 3** ci dessous.

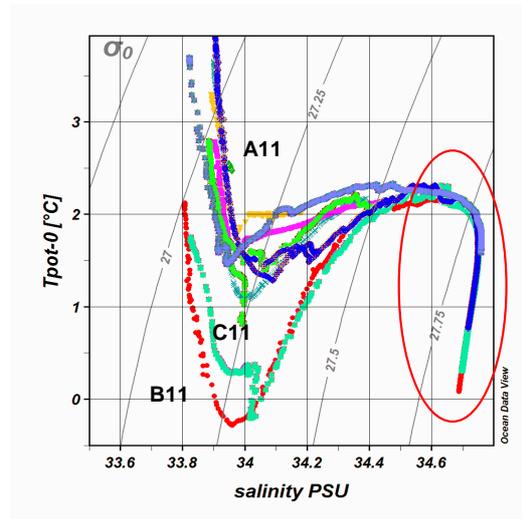


Figure 3 Représentation de la température potentielle (en °C) en fonction de la salinité (en PSU) pour les différentes stations KEOPS. Les lignes grisées en fond représentent les isopycnes. Les profils hydrologiques des stations sont : en bleu pour A11, en rouge pour B11 et en vert pour C11. Le cercle rouge entoure les couches profondes correspondant à notre étude.

Cependant, les concentrations de ces masses d'eau évoluent durant leur parcours le long de l'escarpement Est du plateau. Ainsi, en dessous de 1000 m (**Figure 2**), les concentrations de C11 et B11 continuent à augmenter légèrement avec la profondeur, pour

diverger près du fond, alors qu'à la station A11, la distribution de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous dévie de façon abrupte par rapport au profil linéaire d'équilibre. On observe alors une diminution de près de 50% des concentrations de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous entre C11 et A11. Cette diminution nette de la concentration de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous ne peut s'expliquer que par un processus chimique ou/et physique autre que la ventilation des eaux profondes puisque ces masses d'eau sont identiques sur le plan hydrologique. Nous faisons ici l'hypothèse que cet appauvrissement est dû à du « boundary scavenging » le long des bords du plateau des Kerguelen et réalisons un modèle « 1D », ne considérant que l'advection latérale des masses d'eau, pour essayer de quantifier ce « boundary scavenging ». Une vitesse « aberrante » de chute des petites particules en est déduite et souligne le fait qu'un scavenging plus intense doit avoir lieu le long de l'escarpement Est du plateau, sous l'effet probable d'interaction avec une néphéloïde riche en particules en suspension.

3. Comparaison du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ sur et hors plateau

Dans cette partie, les différentes distributions des isotopes du Th sur le plateau sont étudiées. La linéarité des distributions de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous à la plupart des stations permet de calculer des vitesses de chute des particules d'environ 500 m.an^{-1} . De telles vitesses de chute apparaissent assez faibles, en particulier comparativement aux stations HNLC, pour une zone de bloom et donc de forte productivité et dont l'export de matière est deux fois plus important qu'au large.

Ces faibles vitesses de chute des particules sur le plateau soulignent la limitation dans cette région de l'utilisation du modèle de scavenging classiquement utilisé est à une dimension et qui néglige l'advection.

Ainsi, cette hypothèse suggère que même si des profils linéaires de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous sont obtenus sur le plateau, l'advection latérale de masse d'eau, provenant peut-être du large, n'est pas forcément négligeable. L'approche menée dans l'article consiste donc à mieux comprendre et illustrer les effets de l'advection d'une masse d'eau du large, amenant du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ sur le plateau, avec une distribution de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ augmentant linéairement avec la profondeur. Le modèle ainsi appliqué permet d'estimer une vitesse de chute des particules en tenant compte de l'advection et donc par la même, du temps de résidence des masses d'eau sur le plateau, ce que ne faisait pas notre premier modèle « 1D ». Le modèle avec advection montre qu'afin d'obtenir les profils observés sur le plateau, il est nécessaire de considérer une vitesse de chute des particules d'au moins un ordre supérieur à celle estimée par notre premier modèle, i.e environ 3000 m.an^{-1} . Ce résultat souligne que lorsqu'on tient compte de cette contribution latérale, une intensification du scavenging est nécessaire, et permet de réconcilier les modèles et les données : nous obtiendrons des profils de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ augmentant linéairement avec la profondeur et donnant des vitesses « apparentes » de chute des particules faibles.

4. Etude des maxima de ^{232}Th dissous sur le plateau et en dehors

De nombreux maxima de ^{232}Th dissous sont observés dans la zone de bloom mais aussi dans les eaux HNLC à des profondeurs correspondant à des masses d'eau caractéristiques de l'Océan Austral, telles que les AASW ou les WW. Toute contamination ou autre modification du signal réel de ^{232}Th dissous ayant été écartée, ces maxima ne sont pas des artefacts ; par ailleurs, d'autres traceurs montrent aussi des maxima dans ces eaux de subsurface, comme par exemple le ^{228}Ra par *van Beek et al. (sous presse)*, les Terres Rares par *Zhang et al. (sous presse)*.

De tels maxima en ^{232}Th dissous sont rares, mais avaient déjà été observés par *Huh et Bacon (1985)*, dans la Mer des Caraïbes et avaient été attribués à un possible transport de

particules, qui auraient ensuite été dissoutes au niveau de la profondeur du maximum observé ou à de l'advection depuis une source éloignée.

Une autre explication pour les maxima de ^{232}Th dissous observés durant KEOPS et qui n'est pas présentée dans l'article accepté, est que ces maxima peuvent aussi refléter l'influence de colloïdes. En effet, même une filtration sur $0.45\ \mu\text{m}$ (donc plus efficace que la notre à $0.65\ \mu\text{m}$) reste perméable à la plupart des colloïdes : les argiles, des oxydes de fer, de l'Al et du Mn piégés avec de la matière organique qui peuvent ainsi passer à travers le filtre (Guo et Santschi, 1997). Cette dernière hypothèse pourrait être renforcée, puisque des différences ont été observées entre le TDFe (fer total dissous) et la somme du fer dissous et particulaire, suggérant l'influence de matière sous forme colloïdale dans l'interprétation du budget du fer (travaux de Fanny Chever, pers. comm.).

VI. Conclusion

Lors de cette étude du comportement du Th et de la dynamique des échanges entre solutions et particules, il a été souligné que :

Sur le plateau des Kerguelen, les faibles vitesses de chute estimées à partir d'un modèle de scavenging réversible à une dimension semblent refléter que le modèle de scavenging réversible à une dimension n'est pas approprié pour reproduire les distributions de Th dans la région du plateau des Kerguelen. Ainsi, un modèle tenant compte de l'advection de masses d'eau du large vers le plateau et permettant d'illustrer l'effet sur les distributions de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ du plateau a été appliqué. Ce modèle montre que pour compenser les apports de Th venant du large et respecter la production *in situ* de ^{230}Th , les vitesses de chute des particules doivent être augmentées, suggérant ainsi une intensification du scavenging à l'arrivée des eaux advectées sur le plateau. Les vitesses de chute calculées avec le modèle 1D seraient donc sous-estimées. Une des conséquences importantes de cette étude sur le plateau est que l'advection ne peut pas toujours être négligée quand on étudie les échanges côte/large, et ce même si des distributions linéaires de Th dissous sont observées. Ceci implique peut-être certaines modifications des modèles classiques de la distribution du Th, mais aussi des stratégies d'échantillonnage pour lesquelles il serait important de documenter le Th en « amont » et en « aval » des zones d'échanges côtiers.

Hors plateau, dans les eaux HNLC, l'application d'un modèle à une dimension, basé sur le scavenging réversible du Th et tenant compte de la circulation des masses d'eau le long de l'escarpement Est du plateau a permis d'illustrer les effets d'une intensification du scavenging le long de ce transect Nord-Ouest. En effet, les eaux profondes circulant entre les stations C11 et A11, s'appauvrissent en Th - environ 50% de diminution des concentrations entre ces deux stations - durant leur trajet le long du plateau. Ce processus de « boundary scavenging » est attribué à l'interaction des masses d'eau profondes, le long du plateau, avec une couche néphéloïde ou à de la re-suspension depuis le sédiment.

Enfin, l'utilisation combinée d'autres traceurs de la dynamique des particules tels que le ^{231}Pa apporterait des informations complémentaires pour mieux comprendre la dynamique sur le plateau et les effets de « boundary scavenging » observés le long de la pente à l'Est du plateau. Cette étude fait donc l'objet du Chapitre IV consacré à l'étude du couple $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$.

CHAPITRE III

PARTIE 2 PUBLICATION DSR Part I

Vencharutti et al., en révision

Particle dynamic study in the wake of Kerguelen Island using thorium isotopes**(Southern Ocean, KEOPS program)**C. Venchiarutti^{1*}, C. Jeandel¹, M. Roy-Barman²

¹ LEGOS, CNRS/UMR 5566, Observatoire Midi-Pyrénées, av. Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

* Corresponding author: venc@legos.obs-mip.fr

² Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA/CNRS/UVSQ/IPSL, Domaine du CNRS, Bât 12 - avenue de la Terrasse. F - 91198 Gif-sur-Yvette Cedex France (Matthieu.Roy-Barman@lsce.cnrs-gif.fr)

Abstract

In the context of the Kerguelen Ocean and Plateau compared Study (KEOPS, 19 January - 13 February 2005), particle dynamic was investigated using thorium isotope measurements over and off the Kerguelen plateau. Dissolved and particulate ²³⁰Th and ²³²Th samples were collected at 9 stations. Dissolved excess ²³⁰Th concentrations (²³⁰Th_{xs}) vary from 0.5 to 20.8 fg/kg and particulate ²³⁰Th_{xs} concentrations from 0.1 to 10.0 fg/kg. Dissolved and particulate ²³²Th concentration ranges are 16.8 to 450.2 pg/kg and 3.8 to 502.8 pg/kg, respectively. ²³⁰Th_{xs} distributions increase linearly with depth down to the bottom at most of the plateau stations and down to 1000 m at the off-plateau stations. This linear trend is observed down to the bottom (1550 m) at Kerfix, the open-ocean “upstream” station located west of the Kerguelen plateau. A simple reversible scavenging model applied to these data allowed the estimation of adsorption rate constant ($k_1 \approx 0.2-0.8 \text{ y}^{-1}$), desorption rate constant ($k_{-1} \approx 1-8 \text{ y}^{-1}$) and partition coefficients (average $K=0.16 \pm 0.07$). Calculated particle settling velocities S deduced from this simple model are ca. 500 m.y^{-1} at most of the plateau stations and 800 m.y^{-1}

at all the off-plateau stations. The plateau settling velocities are relatively low for such a productive site, compared to the surrounding HNLC areas. Such difference might reflect the fact that lateral advection is neglected in this model. Taking this advection into account allows the reconstruction of the observed $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ linear distributions, only if faster settling velocities are considered. This implies that the 1D model strongly underestimate the settling velocity of the particles.

In the deep layers, occurrence of an intense boundary scavenging along the escarpment due to bottom sediment re-suspension and interaction with a nepheloid layer, yielding a removal of ~ 50% of the Th stock along the north westward transect, is suggested.

Keywords: Southern Ocean, Kerguelen plateau, Thorium isotopes, particle tracing, boundary scavenging, settling velocities.

I. Introduction

Although the Southern Ocean is known as a large High Nutrients Low Chlorophyll (HNLC) area, local blooms have been observed around the main islands of the Austral Ocean (*Hart, 1942*). These blooms are attributed to natural fertilisation due to iron rich island inputs (*de Baar et al., 1995, Blain et al., 2001, Blain et al., 2007*).

The Kerguelen plateau is natural iron fertilised since a 4 month natural bloom is regularly observed during the austral summer, probably due to iron injection into the surface waters flowing above the plateau (*Blain et al., 2001, Blain et al., 2007*). But the mechanisms of this possible natural iron fertilisation are still ill-defined.

In this context, the Kerguelen Ocean and Plateau compared Study (KEOPS) took place during the austral summer (19 January - 13 February 2005, R/V Marion-Dufresne, Institut Paul Emile Victor/Terres Australes et Antarctiques Françaises) in the sector delimited by

(68°-78°E) and (49°-52°S). One of the main KEOPS objectives was to determine the mechanisms of the fertilisation. A geochemical multi-tracer investigation coupled with physical and biological measurements was carried out in order to better constrain the sources of iron, but also the water mass and particle pathways: external sources of iron and dissolved/particle exchange can be identified using REE concentration and Nd isotopes (*Zhang et al., in press*), radium isotopes allow to trace recent contact between seawater and the sediment (*van Beek et al., in press*) and particulate barium is used as a proxy for twilight zone re-mineralization of organic matter (*Jacquet et al., in press*). Among the possible mechanisms of fertilisation, particle transports and dissolved/particle exchanges are essential, therefore particle dynamic is investigated here using thorium isotopes.

Thorium isotopes are commonly used to study oceanographic processes such as particle dynamics and water mass ventilation (*Nozaki et al., 1981, Rutgers van der Loeff et al., 1993, Moran et al., 1997*). ^{230}Th ($T_{1/2} = 75\,380\text{ y}$) is produced *in-situ* at a fixed known rate by disintegration of the dissolved and uniformly distributed ^{234}U . Due to the constancy of its production rate and to its reversible dissolved/particle exchange, the ^{230}Th vertical distribution is expected to display a linear increase with depth: this is effectively the case in quite remote areas, which are not subjected to strong horizontal dynamic (*Nozaki et al., 1981, Bacon and Anderson, 1982, Roy Barman et al., 1996*). However, deviations from this linearity are often observed (*Rutgers van der Loeff et al., 1993, Scholten et al., 1995, Moran et al., 1997*). They mainly reflect recent mixing with depleted or enriched water masses. Indeed, mixing of a water mass that recently outcropped at the surface (therefore Th depleted) with a deep one old enough to display linear Th distribution, will modify the linear shape for a depleted profile. With the short Th oceanic residence time ($T = 10\text{-}40\text{ y}$), a re-equilibration towards linearity for a depleted water mass at 5000 m depth would thus require about 8 y assuming a settling particle velocity of $600\text{ m}\cdot\text{y}^{-1}$ (*Marchal et al., in press*).

^{232}Th ($T_{1/2}=1.4\times 10^{10}$ y) is derived from the earth's crust, strongly insoluble and used as a lithogenic tracer. Because of this lithogenic origin and its poor solubility, ^{232}Th profiles usually show higher concentrations in the surface waters than in the deep ones where very low-levels are observed, except for slight enrichments at the sediment/water interface (*Bacon and Anderson, 1982, Huh and Bacon, 1985, Guo et al., 1995*).

In the present study, dissolved and particulate forms of both ^{230}Th and ^{232}Th isotopes have been analyzed in order to quantify some processes affecting the particle fate on and off the Kerguelen plateau.

II. Sampling and analytical procedure

Initially, we planned to measure both Th and ^{231}Pa (Protactinium) isotopes in 30 L seawater samples which were filtered and spiked on board with the corresponding yield tracers. Owing to analytical problems and delay, the Pa measurements were postponed and the present analyses were realised using, in most cases, half of the sample (15 L) to enable further Pa analysis later.

II. 1 Processing of the samples on board

The sampled stations are located in the area delimited within the square (68° - 78°E) to (49° - 52°S), **Figure 1**. They were selected on and off the plateau, based on MODIS and MERIS satellite images to localize the bloom and on the major hydrological parameters, measured daily: pCO_2 , DIC, temperature, salinity and fluorescence. The bloom is characterised by two mains features: a narrow plume spreading north of the island and north of the Polar Front (PF) and a larger blooming patch spreading along the eastern shelf of the plateau and south of the PF (*Park et al., in press b, Blain et al., 2007*). We focused our study on this latter feature by targeting two contrasted areas: A3 ($50^{\circ}38\text{S}$, $72^{\circ}05\text{E}$) in the bloom zone and C11 ($51^{\circ}39\text{S}$,

78°00E) considered as HNLC, from the maximum of the bloom in January to its end in February.

Samples for the dissolved Th analysis were collected at 9 stations using acid-cleaned General Oceanics 12 L Niskin bottles mounted on a rosette system equipped with a SeaBird SBE19+ CTD.

Five plateau based stations (≤ 562 m) were selected (A3, B1, B5, C1 and C5, **Figure 1**). A3 located in the middle of the bloom was visited 5 times during KEOPS, but only two visits were dedicated to Th (A3-33, CTD 33, 23-24 January 2005 and A3-77, CTD 77, 03-04 February 2005). Four deeper stations (Kerfix, A11, B11 and C11, **Figure 1**) were investigated as “open-ocean” stations; Kerfix is located west (or upstream) the steep escarpment of the plateau, whereas the 3 other stations are located along a south-north section, east of the plateau, following the escarpment.

Particulate samples were obtained at 6 of 9 stations by deploying *in situ* pumps (McLane and Challenger Oceanic systems) in order to filter the large volumes of seawater required for Th and other tracer analysis. The pumps were equipped with acid-cleaned filters (0.65 μm DURAPORE or 0.8 μm VERSAPORE, of both diameters: 142 or 293 mm). The filtered volumes ranged from 83 to 2564 L.

For the dissolved samples, 30 L of seawater were poured into acid-cleaned polycarbonate containers and weighed. The samples were then filtered through Teflon acid-cleaned tubing, using acid-cleaned 47 mm diameter filters (0.65 μm DURAPORE or 0.8 μm VERSAPORE). 50 pg of ^{229}Th were added as yield tracer to the filtered water and after 12h of equilibration the Th was co-precipitated with 375 μl of 60g/L KMnO_4 and 150 μl of 400g/L MnCl_2 , by addition of NH_4OH (Rutgers van der Loeff and Moore, 1999). Then, the containers were shaken and left at least 24h for equilibration. The co-precipitated samples were then filtered

through Millipore filters (0.65 μm DURAPORE or 0.8 μm VERSAPORE, of 142 mm diameter).

The co-precipitate and particle filters were stored, folded, in acid-cleaned Petri-dishes for further preparation at the home laboratory.

II.2 Processing of the samples at the home laboratory (LEGOS)

All the chemical procedures, separation and purification, were performed in clean-rooms at the LEGOS with double-distilled reagents and acid-cleaned material.

a. Dissolved fractions

The procedure was derived from that described in *Pradoux et al. (2007)*. The filters with the coprecipitate were cut into small pieces and leached with 9M HCl for 24h in 300 ml PTFE beakers. They were then rinsed using 9M HCl. The leachates was then partially evaporated and put in a 15 ml beaker to proceed with the evaporation. A final rinsing of the 300 ml beaker with 9M HCl allowed us to recover all the Th. The resulting solution was dried in the 15 ml beaker, redissolved in 14 ml 9M HCl and half of this solution was stored for further Pa analysis.

Once evaporated, the remaining sample was dissolved in 0.5 ml 7M HNO₃. After centrifugation to remove any residual amorphous silica, the resulting supernatant was loaded on an anion-exchange column (4 ml Biorad AG1-X8 resin, 200-400 mesh), conditioned with 8 ml 7M HNO₃. Then, it was washed with 10 ml 7M HNO₃, allowing the elution of Mn, Fe, Nd, REEs, Ba, Ra and other remaining cations. Th was recovered using 12 ml 9M HCl.

b. Particles

The procedure was derived from that of *Tachikawa et al. (1997)*, tested as efficiently dissolving 100% of the filtered material : particle filters were first cut into small pieces and put into 300 ml beakers so as to leach them in acid medium (30-50 ml 6M HCl and 5-8 ml 14M HNO₃) at 130°C during 2h. After 45 minute cooling, 1ml of 40% suprapur HF was added and the solution heated at 100°C for 2h. After a second 45 minute cooling, the filters were rinsed with 14M HNO₃. The resulting solution was evaporated overnight almost to dryness and then dissolved in aqua regia (2 ml 7M HNO₃ and 1 ml 9M HCl) and centrifuged at least twice. The resulting supernatant was then dried and dissolved in 10 ml 7M HNO₃. Aliquots of 1% of this solution were stored for multi-element ICP-MS analysis, around 80% of the sample was stored for further analyses (e.g. Nd isotopic composition...) and the remaining 20% were dedicated to particulate Th analysis. This fraction was spiked with 50 pg of ²²⁹Th, dried and dissolved in 0.5 ml 7M HNO₃, and finally purified similarly to the dissolved Th, through the anion exchange resin described above.

*II.3 Spectrometric analysis**a. MC-ICPMS (Multi-Collection-Inductively Coupled-Mass Spectrometer)*

Most of the spectrometric analysis were performed on a Neptune Finnigan MC-ICPMS (Observatoire Midi-Pyrénées, Toulouse) equipped with 9 faraday cups and a retarding potential quadrupole (RPQ) associated to a secondary electron multiplier working in counting mode. The sample fraction recovered from the chromatographic separation was dried and dissolved in 2 ml 0.3M HNO₃. The spectrometric analyses were then performed according to the protocol of *Roy-Barman et al. (2005)*. The different masses were measured in a dynamic mode on a single ion counting system. Mass fractionation was corrected by bracketing four samples with Th standard measurements, enriched in ²²⁹Th. The abundance sensitivity at 2

mass units was typically 0.8 ppm. This contribution was corrected by measuring the baseline on mass 229.5 and mass 230.5 and subtracting the mean value from the signal measured on mass 230. For samples characterized by $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ as low as 8.5×10^{-6} , the overall correction accounted for 10% of the ^{230}Th signal. The sensitivity was measured using a certified Th standard IRMM-035 and set up to 40 V/ppm for ^{232}Th and 200 count/s for ^{230}Th . The electronic noise was less than 1 count/s and the average background noise was ca. 2% for the three Th isotopes.

b. TIMS (Thermo Ionisation Mass Spectrometer)

Owing to a long break of the Neptune, isotopic composition of the dissolved samples of stations C5 and C11 have been analysed using the TIMS Finnigan Mat 261 (Observatoire Midi-Pyrénées, Toulouse) and equipped with a Spectromat ion counting system according to the procedures given by *Roy-Barman et al. (1996) and Roy-Barman et al. (2002)*.

Samples were loaded on single Rhenium zone-refined filaments in a distilled water/colloidal graphite matrix. The abundance sensitivity at 2 mass units was typically 0.7-0.8 ppm, inducing 11% for the overall correction for a sample characterized by the lowest $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ of 2.8×10^{-5} . Mass discrimination was corrected by systematically running a Th standard between two samples. The accuracy of the TIMS measurement was better than 2-3% and established by comparing the measured $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio with the recommended value of a certified Th standard (e.g Th IRMM-035 Standard with $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}=1.22 \times 10^{-5}$).

We compared the data obtained between the spectrometric measurements with MC-ICPMS and TIMS for station C11 samples (**Figure 2.a**). Both spectrometers gave equivalent results for Th measurements with an excellent correlations found for both $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ ($R^2=0.98$) and ^{232}Th ($R^2=0.95$), confirming the recent results of *Roy-Barman et al. (2005)*. Thus, we did not observed any bias between TIMS and MC-ICPMS during the sample analyses.

c. ICP-MS (Inductively Coupled Mass Spectrometer)

ICP-MS analyses of the 1% aliquots have been done for stations Kerfix, C11, C5, B5 and A3-77. Results for particulate ^{232}Th were compared with MC-ICPMS ones and showed an excellent agreement at most depths ($R^2 = 0.99$, $N = 22$ samples with four “outliers” excluded at C5 and Kerfix stations, **Figure 2b**). Outlier values were either underestimated with the MC-ICPMS, due to a too large spike contribution or over-estimated due to a too small amount of spike. None of the other ^{232}Th measurements were affected by such over/under spiking. For the four Kerfix and C5 points only, the ICP particulate ^{232}Th concentrations were more accurate and preferred to the MC-ICPMS values reported in the **Table 2**.

II. 4 Uncertainties and Blanks

Uncertainties in the ^{230}Th and ^{232}Th data were calculated at the 2σ level and include corrections for blanks, electron multiplier dark noise, abundance sensitivity, and the occurrence of ^{230}Th and ^{232}Th in the ^{229}Th spike. No significant differences affected the analytical precision when measuring 15 L or 30 L samples. The typical procedural blanks and yields are listed in **Table 1**. The yields obtained for both Th isotopes are quite typical of Th analysis and in agreement with those found with other analytical procedures (*Choi et al., 2001, Thomas et al., 2006*).

II. 5 Validation of the data

The reproducibility of the Th analysis was checked by measuring the stored aliquots that correspond to 1) half of the precipitate of the initial dissolved sample, equivalent to 15L of seawater, and 2) 80% of the initial particulate sample. After chemical extraction, Th isotopes were measured using the MC-ICPMS at stations A3-77, B11 and C11 for the dissolved fractions, and at stations A3-77, A11 and C11 for the particulate fractions.

Dissolved duplicates were stored several months in HCl 9N+ HF 0.1N with half of the initial ^{229}Th spike, introduced on board. Therefore, the dissolved fractions were corrected by isotope dilution from any loss of the Th isotopes that could have occurred during the storage. The particulate duplicates were stored for a long period in HNO_3 7N+ HF 0.06N without any addition of ^{229}Th and were spiked with 50 pg of ^{229}Th before the chromatographic separation to enable isotope dilution measurement.

Reproducibilities (**Figure 3**) are better for the dissolved samples ($R^2=0.99$ for ^{230}Th and 0.94 for ^{232}Th) than for the particle ones ($R^2=0.83$ for ^{230}Th and 0.92 for ^{232}Th , with 2 outliers excluded for ^{232}Th). The $R^2=0.83$ underlines a slight bias between both analyses of the particulate samples. This difference can be explained by the larger volume used for the duplicate fractions (80% instead of 20 %) that gives a better precision for the spectrometric measurements.

Notwithstanding the storage of particulate duplicates without any spike, no loss of the Th seems to have occurred during the storage since we obtained similar Th concentrations or even better ones for the duplicate samples.

Therefore, given this reproducibility and a better sensitivity of the measurements with the duplicates, the latter values were preferred to the first measurements for these stations and are thus entirely reported on the **Tables 2** and **3**. However, we could not realise duplicates for all the stations since some of the samples, at stations Kerfix, A3-33, A11 and C5, had already been entirely analysed for the purpose of the Th and Pa analyses.

III. Hydrography of the area

This part of the Southern Ocean is very dynamic and characterised by numerous hydrographical fronts (*Park and Gambéroni, 1993, 1997; Park and Charriaud, 1998, Charrassin et al., 2004, Broecker et al., 1985, 1998*). The physical study performed during

KEOPS give more insights of a finer scale circulation around the plateau (*Park and Charriaud, 1998, Park et al., in press a and b, Figure 4*). Thus, in this region, the major water masses - characteristic of the Southern Ocean - are represented as follows:

- The Antarctic Surface Waters (AASW) are high-oxygenated waters ($>7 \text{ mL.L}^{-1}$) which include in summer the Surface Mixed Layer (SML) and the Winter Waters (WW). The AASW can be seen in most of the θ -S diagrams presented in **Figure 4**.
- The Winter Waters (WW) are the remnant of the previous winter mixed layer capped by seasonal warming and freshening. On the θ -S diagrams (**Figure 4**), the observed θ minima (to -0.5°C to 1.5°C) correspond to WW. These waters have been well identified at all the stations, even if their temperature varies widely indicating different origin and fate for this specific layer (*Park et al., in press a, b*).
- The Upper Circumpolar Deep Water ($400 < \text{UCDW} < 1400 \text{ m}$) characterised by the O_2 -minimum around 700-800 m (*Park and Gambéroni, 1993*).
- The Lower Circumpolar Deep Water ($1400 < \text{LCDW} < 2600 \text{ m}$) with its deep salinity maximum.
- The Antarctic Bottom Water ($2600 \text{ m} < \text{AABW}$) only identifiable at the deeper stations B11 and C11 and characterised by decreasing temperature and salinity and an increase in oxygen to the bottom.

All the sampled stations were located south of the Polar Front (PF) and separated from the direct influence of the Kerguelen Island by a strong current, yielding a non productive area according to satellite images (*Blain et al., 2007, Park et al., 1998*). However, regarding the mesoscale eddy activity of the PF, the northernmost stations could have sporadically been influenced by waters from north of the PF (*Mongin et al., in press*).

Furthermore, (*Charrassin et al., 2004, Park et al., in press a*) evidenced that a cold tongue of water was spreading at about 200 m depth northwestwardly along the eastern part of the

plateau. These authors inferred that i) the WW observed over the escarpment are denser than those over the plateau and ii) the coldest WW are usually observed in the Fawn Trough Current originating from the Enderby Basin. These cold WW are likely flowing slightly east of C11, to finally reach section B around B9 and B11. During KEOPS, the coldest WW is observed at C5, and this water seems isolated from the neighbour deep stations (C11 and B11) by the northwestwardly elongated chain of shallow ridges (300-400 m).

These observations suggest that i) the origin of the WW seems to be variable according to the stations and ii) the topographic barrier generated by the shallow ridges prevents the deepest waters of the plateau from flowing eastward to the deep stations B11 and C11. Thus, the deep waters present at these two latter stations are constrained to flow around the plateau via the Fawn Trough. The WW observed at the east of the plateau could be cold Antarctic waters coming from the south-eastern part of the Enderby Basin, whereas WW over the plateau or farther north (Kerfix and A11 stations) exhibit warmer temperatures and may originate from further west in the Enderby Basin.

The deep waters coming via the Fawn Trough spread northwestwardly along the eastern escarpment of the plateau as the WW (*Park et al., in press a*).

Bottom currents (**Figure 1**) have been evidenced along the eastern margin of the Kerguelen plateau (*Kolla et al., 1976, Dezileau et al., 2000*). Based on turbidity and sediment analysis, these authors inferred that these currents could induce sediment redistribution. The beam transmissometer data³ during KEOPS clearly evidenced a nepheloid layer in the near bottom waters at station C11. *Park et al. (in press a)* suggested that these bottom waters correspond to a mixture with AABW, less pronounced at C11 than at B11.

³ See the transmissometer data on the KEOPS website : <http://www.obs-vlfr.fr/proof/vt/op/ec/keops/keo.htm>

Finally, the current study strengthens the insight that the eastern escarpment of the plateau is characterised by a stronger dynamic (strong flow of currents, various origins for the waters masses...) than the more sluggish plateau.

IV. Results

As previously described in the introduction, most of the ^{230}Th found in the ocean is derived from the ^{234}U radioactive decay in seawater. However, when lithogenic inputs are high, the lithogenic ^{230}Th contribution cannot be neglected (*Guo et al., 1995, Roy-Barman et al., 1996, Moran et al., 1997*). The ^{232}Th content of the particle is therefore used to quantify the ^{230}Th in excess ($^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$) - that is the authigenic one- following the equation:

$$^{230}\text{Th}_{\text{xs}} = ^{230}\text{Th}_{\text{measured}} - ^{232}\text{Th}_{\text{measured}} \times \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right)_{\text{litho}} \quad \text{Equation 1}$$

Where $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_{\text{litho}} = 4.4 \times 10^{-6}$ (atom/atom) is the crustal ratio, based on a mean $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U} = 3.8$ atom/atom of the continental crust (*Banner et al., 1990, Andersson et al., 1995*).

Thus, ^{230}Th , $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ and ^{232}Th concentrations in seawater and particle samples are given in **Table 2** and $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ and ^{232}Th concentrations represented in **Figures 5 and 6**.

Thorium concentrations are expressed in pg/kg for ^{232}Th (1 pg/kg = 0.000246 dpm/10³ kg) and in fg/kg for $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ (1 fg/kg = 0.0459 dpm/10³ kg). All the isotopic ratios, reported in **Table 3** are expressed in atom/atom.

1. Over the plateau

$^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentrations range from 0.5 fg/kg (C1, 0 m) to 8.5 fg/kg (A3-33, 200 m) in the dissolved samples and from 0.1 fg/kg (B5, 0 m) to 1.9 fg/kg (B5, 450 m) in particulate matter. Due to the vicinity of Kerguelen and the shallowness of the waters, the oceanographic context of the plateau can be compared to a coastal area. The dissolved $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentrations over the

plateau are in the range of those found in the Mediterranean Sea by *Roy-Barman et al. (2002)* and slightly higher than those measured at Cape Hatteras by *Guo et al. (1995)*. The particulate $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentrations are consistent with those found by these authors but slightly lower than those measured at the shelf stations of the Canada Basin (*Trimble et al., 2004*).

The dissolved ^{232}Th concentrations in seawater range from 21.6 pg/kg (C5, 0 m) to 450.2 pg/kg (A3-33, 50 m), slightly higher than those measured in the Mediterranean Sea by *Roy-Barman et al. (2002)*, but comparable to those measured in the eastern Caribbean Sea by *Huh and Bacon, (1985)* or in the shelf of the Canada Basin (*Trimble et al., 2004*). Particulate ^{232}Th content range from 15.0 pg/kg (B5, 0 m) to 502.8 pg/kg (B5, 450 m), this last value corresponding to the bottom sample of station B5. Enriched suspended particle ^{232}Th content is also observed in the bottom water of C5, the other station located at the edge of the plateau. Similar increases are observed at the same stations for the particulate lithogenic Ba traced by Al profiles by *Jacquet et al. (in press)*. These particulate ^{232}Th concentrations are similar to those measured by *Roy-Barman et al. (2002)* and *Guo et al. (1995)* and lower than those measured for the coastal surface waters in the Canada Basin (*Trimble et al., 2004*).

For all the plateau stations, dissolved $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentrations profiles increase linearly with depth, except some peaks at A3-33 near the surface (**Figure 5**). The dissolved ^{232}Th profiles are mainly homogeneous all along the water column, only exhibiting some subsurface peaks in the AASW at stations C5, C1, B1 and A3-33, the highest peak being observed at A3-33 where the dissolved ^{232}Th concentration reaches 450.2 pg/kg. Such maxima have also been observed for others tracers as the REEs (*Zhang et al., in press*) at C1 and the ^{228}Ra (*van Beek et al., in press*) at A3-33, C5.

The highest particulate concentrations in both Th tracers can be seen in **Figure 5** all along the vertical profile at station C5 and at the bottom of station B5. The highest values for dissolved ^{232}Th are observed at C1. On average, about 50 % of the total ^{232}Th is under particulate form

in seawater, values ranging between 18% at mid-depth to 86% at the bottom waters, underlying the lithogenic influence on these plateau stations, in agreement with the results of *Zhang et al. (in press)* and *Jacquet et al. (in press)*. For $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$, on average, 17% is in the particulate phase, with high values observed in surface (50 m) at A3-77 (35%) and in the bottom waters at B5 (28%).

Finally, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ values range from 1.0×10^{-6} (C5, 350 m) to 38×10^{-6} (A3-77, 50 m) for particulate ratios and from 8.5×10^{-6} (C1, 50 m) to 142×10^{-6} (A3-33, 0 m) for the dissolved ones **Table 3**. These ratios are lower by a factor of 4 to 10 compared to oceanic values (*Roy-Barman et al., 1996*). They are also slightly lower than those obtained by *Coppola et al. (2006)* in the Crozet Basin, strengthening the hypothesis of a lithogenic influence with most of ^{232}Th in particulate matter (*Banner et al., 1990, Andersson et al., 1995*).

2. Off plateau stations

On **Figure 6**, the $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentrations range from 0.8 fg/kg (Kerfix, 100 m) to 20.8 fg/kg (B11, 3146 m) in dissolved samples, in agreement with those observed in the South Atlantic (*Rutgers van der Loeff et al., 1993*) and in the Subantarctic zone of the Austral Ocean (*Thomas et al., 2006, Coppola et al., 2006*). The particulate $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentrations range from 0.2 fg/kg (Kerfix, 200 m) to 10.0 fg/kg (C11, 3180 m) and are consistent with those found in the Arctic Basin (*Scholten et al., 1995*) and in the North Atlantic (*Vogler et al., 1998*). However, these values are somewhat higher than the values observed in the Crozet Basin (*Coppola et al., 2006*) and lower than those measured in the South Atlantic (*Rutgers van der Loeff et al., 1993*).

The dissolved ^{232}Th concentrations range from 16.8 pg/kg (Kerfix, 100 m) to 350.5 pg/kg (A11, 200 m), similar to those measured in the eastern Caribbean Sea by *Huh and Bacon, (1985)* and the deep stations in the Canada Basin (*Trimble et al., 2004*). However these values

are higher than values previously established in the Crozet Basin (Coppola *et al.*, 2006). The particulate ^{232}Th concentrations vary from 3.8 pg/kg (C11, 2000 m) to 67.6 pg/kg (C11, 3180 m), lower than those observed in the Canada Basin (Trimble *et al.*, 2004) but comparable to those measured in the North Atlantic (Vogler *et al.*, 1998) and in the Crozet Basin (Coppola *et al.*, 2006).

All the dissolved $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentrations profiles increase linearly with depth until 1000 m, except at the subsurface of station A11, where the high $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentration observed at 200 m depth in the WW layer, prevents any linear increase.

Below 1000 m, these $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentrations keep increasing with depth at Kerfix, whereas the UCDW shows a deviation from the linear profile at stations C11 and B11, with $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ depleted deep waters. At station A11, between 800 m and the sea floor, the $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentration profile shows a concave shape compared to the surface waters, similar to what was observed in the Crozet basin by Coppola *et al.* (2006), in the South Atlantic by Rutgers van der Loeff *et al.* (1993) and recently in the Sulu Sea by Okubo *et al.* (2007).

Dissolved ^{232}Th profiles are generally homogeneous above 1000 m, except the occurrence of conspicuous maxima in the cores of the AASW (C11) and of the WW (A11, Kerfix), as it was already observed for the plateau stations. Similar maxima in surface and sub-surface waters have also been observed for ^{228}Ra (van Beek *et al.*, *in press*) at station Kerfix (200 m) or for the REEs (Zhang *et al.*, *in press*) at station A11 (200 m). Note that at station A11, in the WW core, high dissolved values are observed in both thorium isotopes. All the peaks affecting the upper 400 m will be discussed in **section V.4**.

Near the sea floor, the deep and bottom waters of station C11 show a dissolved ^{232}Th increase, whereas the dissolved $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ is decreasing with respect to the linear trend (**Figure 6**). Between 2000 m and 3200 m, both particulate Th isotope contents are increasing, by a factor

of ~ 6 and more than 18 for the $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ and ^{232}Th , respectively. At B11, bottom waters present a relatively high ^{232}Th value that decreases in the underlying layer, near the bottom.

These open-ocean stations display lower particulate ^{232}Th concentrations than the plateau ones, whereas particulate $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentrations are comparable. On average, about 17% of the total ^{232}Th is under particulate form in seawater, with values ranging from 45% at 50 m at Kerfix and 5% in the surface waters at C11.

About 14% of the total $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ is in the particulate phase, highest values being found in surface at C11 (21%) and in the bottom water of C11 (43%).

The mean $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ values for these deep stations correspond to values previously observed for open-ocean waters and range from 5×10^{-6} (Kerfix, 0 m) to 461×10^{-6} (C11, 2000 m) for particulate ratios and from 16×10^{-6} (Kerfix, 200 m) to 431×10^{-6} (B11, 2000 m) for dissolved samples, similarly to values found in the central Pacific Ocean (Roy-Barman *et al.*, 1996).

V. Discussion

The discussion will be mainly focused on the three following striking features:

- The Kerfix station appears as a “reference station” for the open ocean.
- The dissolved Th concentrations are decreasing in the deep waters flowing along the Eastern escarpment of the plateau between stations C11 and A11.
- The $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentrations are higher at the off-plateau stations than on the plateau.

1. The open-ocean station Kerfix (West of the plateau)

Kerfix Station (**Figure 6**) $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ profile shows a linear increase with depth, typical of an open-ocean and slowly flowing water station not affected by a strong particle removal. In fact Park and Charriaud (1998, *a and b*) have shown that Kerfix station is located in a surprising quiet area of the ACC (slow gyre), inducing a sluggish dynamic for this area. Such linear

increase has been well documented and modelled as the result of a simple reversible scavenging model (Nozaki *et al.*, 1981 and 1987, Bacon and Anderson, 1982, Roy-Barman *et al.*, 1996). In this case, $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ distribution only depends on its constant production rate and the reversible dissolved/particle exchange, yielding a linear increase with depth of both dissolved and particulate thorium. This reversible exchange implies adsorption of $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ onto particles (uptake, noted k_1 in y^{-1}) balanced by desorption (release, noted k_{-1} in y^{-1}) from these particles.

Neglecting advective and diffusive transports and assuming that the system is at steady state, the following equations are obtained, for dissolved, particulate and total $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ (sub-marked d, p and t respectively):

$$\frac{d^{230}\text{Th}_{\text{xs-d}}}{dt} = P_{^{230}\text{Th}} - k_1^{230}\text{Th}_{\text{xs-d}} + k_{-1}^{230}\text{Th}_{\text{xs-p}} = 0 \quad \text{Equation 2}$$

$$\frac{d^{230}\text{Th}_{\text{xs-p}}}{dt} = k_1^{230}\text{Th}_{\text{xs-d}} - k_{-1}^{230}\text{Th}_{\text{xs-p}} - S \frac{\partial^{230}\text{Th}_{\text{xs-p}}}{\partial z} = 0 \quad \text{Equation 3}$$

where P is the *in-situ* production of $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ by decay of ^{234}U ($P = 2.6 \times 10^{-5}$ dpm/kg/y or 0.56 fg/kg/y), and S the mean particle sinking speed (m.y^{-1}). Summing **Equations 2** and **3** and assuming that $^{230}\text{Th}_t = 0$ at the surface ($z = 0$), thus yields:

$$S = \frac{P_{^{230}\text{Th}}}{^{230}\text{Th}_{\text{xs-p}}(z)} z \quad \text{Equation 4}$$

which implies for the dissolved $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$:

$$^{230}\text{Th}_{\text{xs-d}}(z) = \frac{P_{^{230}\text{Th}}}{k_1} + \left(\frac{k_{-1}}{k_1}\right) \times \frac{P_{^{230}\text{Th}}}{S} \times z = \frac{P_{^{230}\text{Th}}}{k_1} + \left(\frac{k_{-1}}{k_1}\right) ^{230}\text{Th}_{\text{xs-p}}(z) \quad \text{Equation 5. 1 and Equation 5. 2}$$

where z is the water depth (m) and $\frac{k_{-1}}{k_1}$ corresponds to the inverse of equilibrium ratio

between both solid and soluble Th, (Bacon and Anderson, 1982). The equilibrium ratio $\frac{k_1}{k_{-1}}$ is

an indicator of the importance of scavenging relative to regeneration. The $\frac{k_{-1}}{k_1}$ ratio is deduced from the slope of the plot of $^{230}\text{Th}_{\text{xsd}}$ versus $^{230}\text{Th}_{\text{xsp}}$ (right part of the **Equation 5.2**). Then, the particle settling velocity can be deduced on the linear part of the $^{230}\text{Th}_d$ distribution from the slope of the plot of $^{230}\text{Th}_d$ versus depth (left part of the **Equation 5.1**). The settling velocity and adsorption/desorption coefficients are reported in **Table 4**. At Kerfix station, the particle settling velocity S was estimated at $\approx 840 \text{ m.y}^{-1}$, which is slightly high but within the range defined by (*Bacon and Anderson, 1982*), of 300-1000 m.y^{-1} . These values are close to the values found in the Crozet Basin (*Coppola et al., 2006*) and in the North Atlantic (*Vogler et al., 1998*).

The partition coefficient, denoted K (*Moran et al., 2002*), corresponds to the mean ratio of particulate to dissolved $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentrations and thus refers to L/L of seawater. It is nearly homogeneous and equal to 0.12 ± 0.02 at Kerfix, in good agreement with values of $K = 0.13$ in the Atlantic sector of the Southern Ocean (*Rutgers van der Loeff et al., 1993*), $K = 0.14$ in the North Atlantic (*Vogler et al., 1998*). Our K calculation integrates the particle-concentration. We expect thus K to increase with high particle concentrations in the surface waters or at the sea-floor.

2. The other open-ocean stations (East of the plateau)

The three $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ profiles of stations C11, B11 and A11, located over the eastern steep escarpment of the Kerguelen plateau, do not show linear increase of $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ down to the bottom similar to the Kerfix one. Deep layers of these stations exhibit depletion compared to the linear increase (**Figures 6, C11, B11 and A11**). These features likely reveal chemical (scavenging) or physical (advection) mechanisms controlling the $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ distribution at these 3 stations, in addition to the reversible exchange discussed above. Such processes could be

induced by re-suspension of the particles removed from the Kerguelen shelf or by the circulation along this “northwest ward transect” (**Figure 1**).

a. The upper layer (surface to 1000 m)

The recent compilation of numerous North Atlantic ^{230}Th data proposed by *Marchal et al. (2007)* points out that the $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ profiles tend to increase linearly with depth until 1000 m. These authors deduce that Th distribution seems to be controlled by the sole reversible exchange with sinking particles in the upper waters. Indeed, as observed for Kerfix above, $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentrations increase linearly down to 1000 m at stations B11 and C11 (**Figure 6, C11 and B11**). In addition, they vary within the same range. Since both solid and dissolved Th data are available at C11, the reversible scavenging model on the $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentrations could be applied with a certain confidence (*Marchal et al., 2007*). Using **Equation 5.1**, the estimated particle settling velocity was ca. $800 \text{ m}\cdot\text{y}^{-1}$. The lack of particulate data at B11 prevented to apply the same calculation at this station. However, according to the similar shape and concentrations of the dissolved $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ profiles between C11 and B11, we inferred that the particle settling velocity at B11 was comparable to that of C11. These settling velocities are similar to the one estimated at Kerfix, the other HNLC station, and higher than those of $\sim 365 \text{ m}\cdot\text{y}^{-1}$ estimated by *Nozaki et al. (1981)* and *Roy-Barman et al. (1996)* for the deep stations of the western North Pacific.

Upper layers at A11 present higher concentrations than at C11 and B11 for both $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ and ^{232}Th , with a maximum at 200 m. The non-linearity of the upper profile prevented us to do the same calculations as for the other open-ocean stations. This conspicuous maximum in the WW core is almost twice the dissolved ^{232}Th value observed in the WW at Kerfix. These maxima will be further treated in **section V.4**.

b. The deep and bottom waters (1000 m to the sea floor)

According to the hydrographical data, all the water masses in the deep layers of the 3 off-plateau stations are similar, although the UCDW at A11 is slightly warmer, less saline and oxygenated (*Park et al., in press*). However, below the UCDW ($\sigma > 27.65\text{-}27.7 \text{ kg.m}^{-3}$), the $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ distributions are different at the three stations (**Figure 7**). Indeed, the UCDW layers ($\sigma = 27.7 \text{ kg.m}^{-3}$) of the three eastern stations at the slope of the plateau have similar $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentrations of ca. 10 fg/kg at 700 m, but while flowing northward from C11 to A11, the deep waters below 1000 m show a depleted distribution with respect to the overlying linear increase. Thus, it appears that a chemical or physical process occurs along the eastern slope of the plateau, diminishing the $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentrations along the north westward transect.

The B11 profile displays a slight concave shape (between 1000 m and 2600 m) together with a decrease of the concentrations by a factor of ca. 2, compared to the concentrations expected from the equilibrium distribution. This decrease of the concentrations suggests a loss of $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ while these waters flowed along the escarpment. Actually, the LCDW layer at B11 shows a break in the linear increase of $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$, with a concentration at 2000 m of ca. 16 fg/kg instead of the expected concentration (28 fg/kg) if no scavenging or mixing events affected these waters. Owing to the hydrological similarities of the deep waters at B11 and C11 (**Figures 4 and 7**), any ventilation by younger waters was considered unlikely here. We therefore suggest that the decrease of the $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentrations between C11 and B11 could result from an intensification of the scavenging along the eastern escarpment of the plateau.

At A11, the depletion of the $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ profile is even more pronounced with regards to the linear equilibrium (**Figure 7**). Again, the pronounced continuity between the hydrological properties of C11, B11 and A11 allowed us to rule out the ventilation hypothesis (*Park et al., in press*). The average loss for both dissolved $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ and ^{232}Th between C11 and A11 is about 50 ± 10 %, suggesting that boundary scavenging is removing both tracers along the shelf escarpment.

In order to seek the effect of an intense scavenging on the deep waters (UCDW+LCDW) along this eastern transect, a simple one-box model was drawn between stations C11 and A11 (**Figure 8**). Assuming steady state, the conservation equation of $^{230}\text{Th}_{\text{xs-t}}$ with particulate transport and lateral advection, is given by *Rutgers van der Loeff et al. (1993)* and *Coppola et al. (2006)*, and expressed as:

$$\frac{d^{230}\text{Th}_{\text{xs-t}}}{dt} = 0 = P_{^{230}\text{Th}} - S \frac{d^{230}\text{Th}_{\text{xs-p}}}{dz} - \frac{1}{\tau_{\text{transit}}} \left(^{230}\text{Th}_{\text{xs-t}}^{\text{out}} - ^{230}\text{Th}_{\text{xs-t}}^{\text{in}} \right) \quad \text{Equation 6}$$

Where $^{230}\text{Th}_{\text{xs-t}}^{\text{out}}$ is the total (dissolved + particles) $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ at station A11, $^{230}\text{Th}_{\text{xs-t}}^{\text{in}}$ is the total $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ at station C11, τ_{transit} is the transit time of the water mass along the escarpment and z the depth between 1000 and 2600 m. If u is the current velocity between the two stations, estimated at 5 cm.s^{-1} (*Park et al., in press*), and Δy is the meridian distance between C11 and A11 (510 km), thus $\tau_{\text{transit}} = \Delta y/u = 4$ months (or 118 days).

The particulate gradient, applied at C11, is given by:

$$\frac{d^{230}\text{Th}_{\text{xs-p}}}{dz} = \frac{^{230}\text{Th}_{\text{xs-p}}(z = 2600\text{m}) - ^{230}\text{Th}_{\text{xs-p}}(z = 1000\text{m})}{\Delta z} = \frac{\Delta ^{230}\text{Th}_{\text{xs-p}}}{\Delta z} \quad \text{Equation 7}$$

$^{230}\text{Th}_{\text{xs-t}}$ and $^{230}\text{Th}_{\text{xs-t}}^{\text{in}}$ are the concentrations averaged over the 1000-2600 m depth range at station C11 and A11. Since $^{230}\text{Th}_{\text{xs-p}} = K ^{230}\text{Th}_{\text{xs-d}}$, it follows that:

$$\left(^{230}\text{Th}_{\text{xs-t}}^{\text{out}} - ^{230}\text{Th}_{\text{xs-t}}^{\text{in}} \right) = (1 + K) \left(^{230}\text{Th}_{\text{xs-d}}^{\text{A11}} - ^{230}\text{Th}_{\text{xs-d}}^{\text{C11}} \right) = (1 + K) \Delta ^{230}\text{Th}_{\text{xs-d}} \quad \text{Equation 8}$$

Using a mean value of $K \approx 0.1$ for the whole water column at stations C11 and A11, the settling velocity S is given by:

$$S = \frac{\left(P_{^{230}\text{Th}} - (1 + K) \frac{\Delta ^{230}\text{Th}_{\text{xs-d}}}{\tau_{\text{transit}}} \right)}{\frac{\Delta ^{230}\text{Th}_{\text{xs-p}}}{\Delta z}} \quad \text{Equation 9}$$

The choice of the $^{230}\text{Th}_{\text{xs-p}}$ at the bottom of the box ($z = 2600$ m) is critical for the determination of S . This value was not measured directly. With the averaged value between 2000 m and 3180 m, $^{230}\text{Th}_{\text{xs-p}} = 5.9 \text{ fg/kg}$, we obtain $S = 8700 \text{ m.y}^{-1}$. This is a very high value

compared to the values usually reported in the literature for suspended particles. It is likely that most scavenging occurs along the escarpment: (1) by bottom sediment resuspension and advection of the $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ depleted water along isopycnal surface or (2) by nepheloid layers produced at the water-sediment interface and flowing toward the open ocean. Therefore, it is probably more relevant to use a high $^{230}\text{Th}_{\text{xs-p}}$ concentration for the particulate concentration at the bottom of the box. If, for the purpose of discussion, we use the $^{230}\text{Th}_{\text{xs-p}}$ concentration at 3180 m (assumed to represent the vicinity of the water-sediment interface), we obtain $S = 4770 \text{ m.y}^{-1}$.

This sinking speed is 5-10 times higher than the settling velocity calculated in the upper part of the water column at sites C11 and B11 and than most literature values reported for the open ocean ($S = 300\text{-}1000 \text{ m.y}^{-1}$). However, relatively high settling speeds comparable to the present result are reported along the coasts of the Santa Monica Basin by *Huh et al. (1993)* with $S \approx 4000 \text{ m.y}^{-1}$ and in other coastal area by *Guo et al. (1995)* with $\sim 1500 \text{ m.y}^{-1}$ or in area with strong lithogenic inputs by *Mangini and Key (1983)* with $\sim 1800 \text{ m.y}^{-1}$.

By applying the steady-state hypothesis, we are aware that our model neglects processes that may impact on the particle fate in this area, such as interaction between the water mass and nepheloid layers. However nepheloids are unfortunately not quantifiable with our data set. However, *Kolla et al. (1976)* and *Dezileau et al. (2000)* argued that there was redistribution from the sediment in this area. In fact, *Park et al. (in press)* and *McCartney and Donohue (submitted)* pointed out the occurrence of a bottom current associated with the presence of AABW at the stations B11 and C11, with more AABW mixing in the near-bottom waters of station B11 than at C11. Near the sea floor at station C11 (**Figure 6**), the observed dissolved $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentration decrease is concomitant with a conspicuous increase of both Th isotope particulate concentrations. Expected dissolved concentrations with respect to the linear increase should be 25 fg/kg and 28 fg/kg at 2800 m and 3180 m respectively when 15.6 fg/kg

and 13.5 fg/kg are observed. At station A11, the lack of particulate $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ data down to the sea floor prevents us from seeing clearly a possible enhancement of the particulate Th content like observed in C11. Nonetheless, at 1500 m depth, at station A11, the particulate $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentration already seems to show a slight increase. Although obtained in the bottom layer, these observations strengthen the intensified scavenging hypothesis at this station.

3. Plateau vs off plateau $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$

All the plateau profiles are characterised by a simultaneous slight increase of the dissolved and particulate $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ with depth, together with a strong increase of the particulate ^{232}Th in the near bottom waters, suggesting a re-suspension of particulate matter from the sediment (Guo *et al.*, 1995, Moran *et al.*, 1997, Trimble *et al.*, 2004). Sediment re-suspension is also suggested by the ^{234}Th distributions (Savoie *et al.*, *in press*) showing deficits of the ^{234}Th concentrations with respect to its father ^{238}U , in the near bottom waters on the plateau. Most of the plateau dissolved $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ profiles display the same range of integrated $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentration over the whole water column.

At stations B5, C5 (**Figure 5 B5 and C5**) and A3-77, the linear trends of the ^{230}Th profiles enable us to apply the reversible exchange model. Marchal *et al.* (2007) argue that in shallow waters, the Th distribution is mainly controlled by the particle dynamic and the reversible exchange, even in areas subject to energetic water movements and that such linear profiles are common features in the upper 1000 m of any water column. Applying **Equations 5.1 and 5.2**, we found settling velocities of 400 to 600 $\text{m}\cdot\text{y}^{-1}$ (**Table 4**), significantly lower than the settling velocities estimated for the open-ocean station Kerfix and the three HNLC stations at the eastern escarpment of the plateau. These settling velocities are surprisingly low for an area characterized by high biological productivity that generates a more efficient and rapid export.

This result may be due to the use of a 1D reversible scavenging model, which, by neglecting lateral advection, is missing an important lateral contribution of $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$: indeed, $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ activities are almost twice larger off (C11 and B11 stations) than on the plateau (A3-77, C5 stations) on the first 500 m. Therefore, lateral advection of surface waters from the open ocean towards the plateau would enhance the thorium content of the plateau water masses (**Figure 9a**). For example, when advection of seawater with a constant ^{230}Th concentration with depth is added to the scavenging model, it produces a constant ^{230}Th concentration in the deep waters, but in the upper part of the profile, there is still a linear increase of the concentration with depth (*Rutgers van der Loeff et al., 1993, Roy-Barman et al., 2002*). Thus, in order to balance the ^{230}Th supplied by this lateral input and the *in situ* production, an increase of the particle settling velocity is required to maintain a given ^{230}Th concentration in the water column. However, the ^{230}Th concentration of the water advected on the Kerguelen plateau is certainly not a constant with depth but rather increases with depth. For the purpose of discussion, we model the effect of the advection of open ocean water with a linear ^{230}Th profile on the plateau (**Figure 10a**). The slope of the total (dissolved + particulate) ^{230}Th

profile of the water coming from the open ocean is $\left(\frac{d^{230}\text{Th}_{\text{xs-t}}}{dz}\right)_{in}$. If “*u*” is the horizontal

speed of the water, *z* corresponds to the depths in the layer concerned by the advection and *L* the distance travelled over the plateau, the transit time over the plateau is then $\tau_{\text{transit}} = L/u$.

For the whole plateau, τ_{transit} is of the order of 4 months (*Park et al., in press*). By introducing a depth dependent concentration for the water advected on the plateau in **Equation 6**, the conservation of $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ is given by:

$$P_{^{230}\text{Th}} - S \frac{d^{230}\text{Th}_{\text{xs-p}}}{dz} - \frac{1}{\tau_{\text{transit}}} \left(^{230}\text{Th}_{\text{xs-t}} - \left(\frac{d^{230}\text{Th}_{\text{xs-t}}}{dz}\right)_{in} \times z \right) = 0 \quad \text{Equation 10}$$

Assuming a reversible equilibrium between dissolved and particulate Th

($^{230}\text{Th}_{\text{xs-p}} = K^{230}\text{Th}_{\text{xs-d}}$), **Equation 10** can be rearranged as:

$$SK \frac{d^{230}\text{Th}_{\text{xs-d}}}{dz} + (1+K)^{230}\text{Th}_{\text{xs-d}} = P_{^{230}\text{Th}} + \frac{u}{L} \left(\frac{d^{230}\text{Th}_{\text{xs-t}}}{dz} \right)_{in} \times z \quad \text{Equation 11}$$

Noting $A = \frac{u(1+K)}{LSK}$, the solution has the form:

$$^{230}\text{Th}_{\text{xs-d}} = \frac{P_{^{230}\text{Th}}}{SKA} (1 - e^{-Az}) + \frac{u}{LSKA^2} \left(\frac{d^{230}\text{Th}_{\text{xs-t}}}{dz} \right)_{in} (Az - 1 + e^{-Az}) + B e^{-Az} \quad \text{Equation 12}$$

Where B is an integration constant. Following *Roy-Barman et al. (1996)*, we assume that at the surface ($z=0$), $^{230}\text{Th}_{\text{xs-d}} = 0$. It follows that $B = 0$, so that:

$$^{230}\text{Th}_{\text{xs-d}} = \frac{P_{^{230}\text{Th}}}{SKA} (1 - e^{-Az}) + \frac{u}{LSKA^2} \left(\frac{d^{230}\text{Th}_{\text{xs-t}}}{dz} \right)_{in} (Az - 1 + e^{-Az}) \quad \text{Equation 13}$$

We note that if $Az \rightarrow 0$ (close to the surface and when advection effect become negligible compared to particulate transport), then **Equation 13** becomes:

$$^{230}\text{Th}_{\text{xs-d}} \approx \frac{P_{^{230}\text{Th}}}{SK} z \quad \text{Equation 14}$$

which corresponds to the simple 1D particulate transport model without advection of open ocean water. On the other hand, if $Az \rightarrow +\infty$ (when advection effect is strong compared to particulate transport), then **Equation 14** becomes:

$$^{230}\text{Th}_{\text{xs-d}} \approx \frac{P_{^{230}\text{Th}}}{SKA} + \frac{1}{1+K} \left(\frac{d^{230}\text{Th}_{\text{xs-t}}}{dz} \right)_{in} \left(z - \frac{1}{A} \right) \quad \text{Equation 15}$$

The slope of the profile on the plateau becomes identical to the open ocean and ultimately the profile on the plateau becomes identical to the open ocean profile.

$$^{230}\text{Th}_{\text{xs-d}} \approx \frac{1}{1+K} \left(\frac{d^{230}\text{Th}_{\text{xs-t}}}{dz} \right)_{in} z \quad \text{Equation 16}$$

The profile modelled with $\left(\frac{d^{230}\text{Th}_{\text{xs-t}}}{dz} \right)_{in} = 0.021 \text{ fg/kg/m}$, $K = 0.15$, $L/u = 0.33 \text{ y}$ and $S = 3000 \text{ m.y}^{-1}$ is shown on **Figure 9b**.

The aim of the model is not to describe precisely the profiles on the plateau. It is rather to stress that a “linear” profile does not necessarily imply that advection is negligible. It also explains why the 1D model fails to calculate realistic settling speeds on the plateau: the largest source of ^{230}Th on the plateau is not *in situ* production but the net input of ^{230}Th by advection. Therefore, to maintain a given level of concentration on the plateau, the settling speed must be higher than with the 1D-model. We may conclude, on one hand, that in areas of the ocean where the particle flux has a weak spatial variability, the ^{230}Th profile will also have a small spatial variability and in this case, the last term of **Equation 10** will be negligible and thus a linear profile will be obtained. On the other hand, the above simulation will be relevant in area of sharp variation of the particule flux (particularly when boundary scavenging occurs). These observations underline that when modelling the shelf/off shelf exchanges, the advective transports may strongly impact on the Th distributions and thus have to be taken into account in the models. Moreover, so as to better constrain the influence of the advection on the Th distributions, the upstream and downstream Th profiles should be further documented during the sampling in the coastal and open ocean system.

4. ^{232}Th maxima over the Plateau and off-Plateau

Conspicuous maxima are observed in the dissolved ^{232}Th distributions over and out of the plateau. These peaks are localised in the core of the ASSW at the plateau stations C5, B1, C1, and the open-ocean stations, A11 and C11, and present in the core of the WW for the stations Kerfix and A11.

So as to rule out any contamination hypothesis in ^{232}Th during the sampling, several verifications (bottle recurrence, filtration or other means to collect the sample as well as any abnormal values affecting other tracers, etc...) were performed. These tests did not show any evidence for anomalies in the sampling procedure. Moreover, the dissolved ^{232}Th maxima are

consistent with maxima observed for other tracers like ^{228}Ra (*van Beek et al., in press*) and REEs (*Zhang et al., in press*) and strengthen the validity of our data.

The highest ^{232}Th concentration of 450 pg/kg observed at A3-33 in the AASW core (50 m) is generally expected to be found in the bottom waters. This value is even higher than at station C1 which is considered as a rich source for many tracers, notably for ^{232}Th . Due to the complexity of the area above the plateau (biological productivity, circulation, etc...), we cannot draw any accurate hypothesis to explain these enrichments of the surface and subsurface waters but we can envision that these high dissolved ^{232}Th concentrations could come from the ^{232}Th rich sediment. Besides, *Park et al. (in press)* described a strong internal wave activity above and around the Kerguelen plateau. These authors also argued for the enhanced vertical mixing generated by these internal waves which would induce upward mass transport from the bottom layer. However, the lack of ^{228}Ra bottom enrichment at A3 yields *van Beek et al. (in press)* to conclude that such vertical transport does not explain the ^{228}Ra enrichment observed at the subsurface of the same station. Thus, we have to consider another way to supply the subsurface waters with ^{232}Th . *van Beek et al. (in press)* favour the horizontal advection of waters having been recently in contact with a shelf to explain the observed subsurface maxima.

Moreover, similar dissolved ^{232}Th maxima were observed in the Caribbean Sea by *Huh and Bacon (1985)* that inferred that such high dissolved ^{232}Th values could be explained by i) the particle transport of lithogenic matter, followed then by the release of the ^{232}Th at the depth of the maximum or ii) that these maxima could come from the advective transport from a remote source.

VI. Conclusion

Thorium isotopes shed more insights into the particle dynamics in the wake of Kerguelen Island. These first ^{230}Th and ^{232}Th data in the Kerguelen area are consistent with previous measurements in other studies of near shelf oceanic system.

Off the plateau, the upstream Kerfix station appears as a sluggish area where the reversible exchange with a regular scavenging controls the linear Th distribution. The particle settling velocity was estimated at $S \approx 800 \text{ m.y}^{-1}$. Such settling velocities, typical of “open ocean” stations, were also estimated along the north westward transect at stations C11 and B11, from the linearity of the $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ distribution in the upper 1000 m. However, unlike Kerfix station where this linearity is observed down to the bottom, the deep waters of the eastern escarpment stations show a break in the $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ profiles. Actually, while flowing along the escarpment toward A11, the deep waters lost ca. 50% of the Th content they had in station C11. We suggest that boundary scavenging may cause the depletion observed in the deep waters at these stations. This hypothesis is consistent with the strong currents observed in this area, particularly near the sea floor, which could lead to the re-suspension of material from the sediment (or a nepheloid layer) and therefore favour scavenging.

On the Kerguelen plateau, the linearity of the $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ profiles with depth down to the bottom fits with the reversible exchange model, but the assessed settling velocities found over this biologically productive area are surprisingly low, ca. 500 m.y^{-1} . The hypothesis, that we put forward in order to explain the low particle settling velocities over the plateau, is that the 1D-model based on the sole reversible exchange is not relevant for the calculation of particle settling velocities, since advection of surface waters relatively rich in ^{230}Th occurs from the open ocean to the plateau. A 2D model taking this process into account is therefore proposed and demonstrates that the ten-fold enhancement of the plateau settling velocities likely acts to balance the ^{230}Th production and advection. This result suggests that the advection of water

masses in an area, where boundary scavenging occurs, does not necessarily imply non-linear $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ distributions. On the contrary, neglecting advection may result in the under-estimate of the particle settling velocity. Thus, such observations invite us to consider carefully the link between open ocean and coastal systems when modelling ^{230}Th distributions.

Peaks of dissolved ^{232}Th concentrations have been found for most of the surface and sub-surface waters. However, the origins of these maxima and their possible link to heterogeneous horizontal transport of lithogenic inputs (terrigenous inputs from Kerguelen, atmospheric inputs, particle disaggregation, etc, ...) have still to be determined.

The first ^{231}Pa data - that we acquired with the same sampling strategy than the Th one - already seem to confirm most of the observations and hypotheses done in this study and will likely bring more answers to the processes of “boundary scavenging” along the eastern part of the plateau and on the lateral transports and particle dynamic over the plateau.

Acknowledgements

This work was supported by the IPEV (Institut Paul-Emile Victor), the INSU/CNRS and the LEGOS (Toulouse). We would like to thank the Captain and crew of the R/V Marion Dufresne and the chief scientist Stéphane Blain. We are grateful to Pieter van Beek and Marc Souhaut for the sampling on board. We are thankful to Rémi Freydier (MC-ICPMS) and Pierre Brunet (TIMS) for their technical assistance. Tom Trull and François Lacan are greatly acknowledged for their fruitful comments on this study.

References

- Andersson P.S, Wasserburg G.J., Chen J.H., Papanastassiou D.A., Ingri J. (1995). ^{238}U - ^{234}U and ^{232}Th - ^{230}Th in the Baltic Sea and river water. *Earth and Planetary Science Letters*, **130**, 217-234.
- Armand L.K., Crosta X., Quéguiner B., Mosseri J. and Garcia N. Diatoms in surface sediments of the Kerguelen-Heard region of the South Indian Ocean. *Deep-Sea Research II*, *in press*.
- Bacon M.P., Anderson R.F. (1982). Distribution of thorium isotopes between dissolved and particulate forms in the deep sea. *Journal of Geophysical Research*, **87**, 2045-2056.
- Banner J.L, Wasserburg G.J., Chen J.H., Moore C.H. (1990). ^{234}U - ^{238}U - ^{230}Th - ^{232}Th systematics in saline groundwaters from central Missouri. *Earth and Planetary Science Letters*, **101**, 296-312.
- Blain S., Tréguer P., Belviso S., Bucciarelli E. (2001). A biogeochemical study of the island mass effect in the context of the iron hypothesis: Kerguelen Islands, Southern Ocean. *Deep-Sea Research I*, **48**, 163-187.
- Blain S., Sarthou G., Laan P. Distribution of dissolved iron during the natural iron fertilisation experiment KEOPS (Kerguelen Island, Southern Ocean). *Deep-Sea Research II*, *in press*.
- Blain, S., Quéguiner, B., Armand, L., Belviso, S., Bombled, B., Bopp, L., Bowie, A., Brunet, C., Brussaard, C., Carlotti, F., Christaki, U., Corbière, A., Durand, I., Ebersbach, F., Fuda, J.-L., Garcia, N., Gerringa, L., Griffiths, B., Guigue, C., Guillerm, C., Jacquet, S., Jeandel, C., Laan, P., Lefèvre, D., Lo Monaco, C., Malits, A., Mosseri, J., Obernosterer, I., Park, Y.-H., Picheral, M., Pondaven, P., Remeny, T., Sandroni, V., Sarthou, G., Savoye, N., Scouarnec, L., Souhaut, M., Thuiller, D., Timmermans, K., Trull, T., Uitz, J., van-Beek, P., Veldhuis, M., Vincent, D., Viollier, E., Vong, L., Wagener, T. (2007). Effect of natural iron fertilisation on carbon sequestration in the Southern Ocean. *Nature* **446**, 1070-1074.
- Broecker W.S., Takahashi T., Takahashi T. (1985). Sources and flow patterns of deep-ocean waters as deduced from potential temperature, salinity, and initial phosphate concentration. *Journal of Geophysical Research*, **90**, 6925-6939.
- Broecker W.S., Peacock S.L., Walker S., Weiss R., Fährbach E., Schroeder M., Milolajewicz U., Heinze C., Key R., Peng T.-H., Rubien S. (1998). How much deep water is formed in the Southern Ocean? *Journal of Geophysical Research*, **103**, 15.833-15.843.
- Charrassin J.-B., Park Y.-H., Le Maho Y., Bost C.-A., 2004. Fine resolution 3D temperature fields off Kerguelen from instrumented penguins. *Deep-Sea Research I*, **51**, 2091-2103.
- Chase Z., Anderson R.F., Fleisher M.Q., Kubik P.W. (2003). Scavenging of ^{230}Th , ^{231}Pa and ^{10}Be in the Southern Ocean (SW Pacific Sector): the importance of particle flux, particle composition and advection. *Deep-Sea Research II*, **50**, 739-768.

- Coppola L., Roy-Barman M., Mulsow S., Povinec P., Jeandel C. (2006). Thorium isotopes as tracers of particles dynamics and deep water circulation in the Indian sector of the Southern Ocean (ANTARES IV). *Marine Chemistry*, **100**, 299-313.
- De Baar H.J.W., De Jong J. T.M., Bakker D. C.E. (1995). Importance of iron for plankton blooms and carbon dioxide drawdown in the Southern Ocean. *Nature*, **373**, 412-415.
- Deuser W.G. (1986). Seasonal and interannual variations in deep-water particle fluxes in the Sargasso Sea and their relation to surface hydrography. *Deep-Sea Research*, **33**, 225-246.
- Dezileau L., Bareille G., Reyss J-L., Lemoine F. (2000). Evidence for strong sediment redistribution by bottom currents along the southeast Indian ridge. *Deep-Sea Research I*, **47**, 1899-1936.
- Ebersbach F., Trull T.W. Sinking particle properties from polyacrylamide gels during KEOPS: controls on carbon export in an area of persistent natural iron inputs in the Southern Ocean. *Limnology and Oceanography*, in press.
- Guo L., Santschi P.H., Baskaran M., Zindler A. (1995). Distribution of dissolved and particulate ^{230}Th and ^{232}Th in seawater from the Gulf of Mexico and off Cape Hatteras as measured by SIMS. *Earth and Planetary Science Letters*, **133**, 117-128.
- Hart T.J. (1942). Phytoplankton periodicity in Antarctic surface waters. *Discovery Rep* **21**, 251-356.
- Huh C.A., Bacon M.P. (1985). Thorium-232 in the eastern Caribbean Sea. *Nature*, **316**, 718-721.
- Huh, C.-A., Ku, T.-L., Luo, S., Landry, M. R., Williams, P. M. (1993). Fluxes of Thorium isotopes in the Santa Monica Basin, offshore California. *Earth and Planetary Science Letters* **116**, 155-164.
- Jacquet S.H.M, Cardinal D., Savoye N., Obernosterer I., Christaki U., Monnin C. and Dehairs F. Mesopelagic organic carbon mineralization in the Kerguelen Plateau region tracked by biogenic particulate Ba. *Deep-Sea Research II*, in press.
- Luo S., Ku T-L., Kusabe M. (1995). Tracing particle cycling in the upper ocean with ^{230}Th and ^{228}Th : An investigation in the Equatorial Pacific along 140°W . *Deep-Sea Research II*, **42**, 805-829.
- Mangini A., Key R.M. (1983). A ^{230}Th profile in the Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, **62**, 377-384.
- Marchal O., François R., Scholten J. Contribution of ^{230}Th measurements to the estimation of the abyssal circulation. *Deep-Sea Research*, in press.
- McCartney M.S., Donohue K.A.. A deep cyclonic gyre in the Australian-Antarctic Basin. *Progress in Oceanography*, submitted.

- Moran S.B., Charette M.A., Hoff J.A. (1997). Distribution of ^{230}Th in the Labrador Sea and its relation to ventilation. *Earth and Planetary Science Letters*, **150**, 151-160.
- Moran S.B., Shen C-C., Edmonds H.N., Weinstein S.E., Smith J.N., Edwards R.L. (2002). Dissolved and particulate ^{231}Pa and ^{230}Th in the Atlantic Ocean: constraints on intermediate/deep water age, boundary scavenging and $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ fractionation. *Earth and Planetary Science Letters*, **203**, 999-1014.
- Mosseri J., Quéguiner B., Armand L., Cornet-Barthaux V. Impact of iron on silicon utilization by diatoms in the Southern Ocean: a case study of the Si/N cycle decoupling in a naturally iron-enriched area. *Deep-Sea Research II*, in press.
- Nozaki Y., Horibe Y. (1981). The water column distributions of thorium isotopes in the western North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, **54**, 203-216.
- Nozaki Y., Yang H-S (1987). Scavenging of Thorium in the Ocean. *Journal of Geophysical research*, **92**, C1, 772-778.
- Okubo A., Obata H., Gamo T., Minami H., Yamada M. (2007). Scavenging of ^{230}Th in the Sulu Sea. *Deep-Sea Research II*, **54**, 50-59.
- Park Y-H., Gambéroni L., Charriaud E. (1993). Frontal structure, Water masses, and Circulation in the Crozet basin. *Journal of Geophysical research*, **98**, 12.361-12.385.
- Park Y-H., Gambéroni L. (1997). Cross-frontal exchange of Antarctic Intermediate Water and Antarctic Bottom Water in the Crozet Basin. *Deep-Sea Research II*, **44**, 963-986.
- Park Y-H., Charriaud E., Fieux M. (1998). Thermohaline structure of the Antarctic Surface Water in the Indian sector of the Southern Ocean. *Journal of Marine Systems*, **17**, 5-23.
- Park Y-H., Charriaud E., Ruiz Pino D., Jeandel C. (1998). Seasonal and interannual variability of the mixed layer properties and steric height at station KERFIX, southwest of Kerguelen. *Journal of Marine Systems*, **17**, 571-586.
- Park Y.-H., Roquet F., Fuda J.L., Durand I. Circulation over and around the Kerguelen Plateau. *Deep-Sea Research II*, a, in press.
- Park Y-H., Fuda J-L., Durand I. and Naveira Garabato A.C. Internal tides and vertical mixing over the Kerguelen Plateau. *Deep-Sea Research II*, b, in press.
- Pradoux C., Jeandel C., Venchiarutti C., Lacan F., Bourquin M., van Beek P., Riotte J. (2007). Extracting sequentially Ra, Nd, Th, Pa and U from a unique sample on the same column. *Goldschmidt Köln 2007*: abs5578.
- Roy-Barman M., Chen J.H., Wasserburg G.J. (1996). ^{230}Th / ^{232}Th systematics in the central Pacific Ocean: The sources and the fates of Thorium. *Earth and Planetary Science Letters*, **139**, 351-363.

Roy-Barman M., Coppola L., Souhaut M. (2002). Thorium isotopes in the Western Mediterranean Sea: insight into the marine particle dynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, **196**, 161-174.

Roy-Barman M., Jeandel C., Souhaut M., Rutgers van der Loeff M.M., Voege I., Leblond N., Freydier R. (2005). The influence of particle composition on thorium scavenging in the NE Atlantic Ocean (POMME experiment). *Earth and Planetary Science Letters*, **240**, 681-693.

Rutgers van der Loeff M.M., Berger G.W. (1993). Scavenging of ^{230}Th and ^{231}Pa near the Antarctic Polar Front in the South Atlantic. *Deep-Sea Research I*, **40**, 339-357.

Rutgers van der Loeff M.M., Moore W.S. (1999). Determination of natural radioactive tracers. Chapter 13. In: K.Grasshoff, M. Ehrhardt and K. Kremling (Editors), *Methods of Seawater Analysis, Third Edition*. Verlag Chemie, Weinheim, 365-397.

Savoie N., Trull T.W., Jacquet S.H.M., Navez J. and Dehairs F. ^{234}Th -based export fluxes during a natural iron fertilization experiment in the Southern Ocean (KEOPS). *Deep-Sea Research II*, in press.

Scholten J.C., Rutgers van der Loeff M.M., Michel A. (1995). Distribution of ^{230}Th and ^{231}Pa in the water column in relation to the ventilation of the deep Arctic basins. *Deep-Sea Research II*, **42**, 1519-1531.

Tachikawa K. (1997). Apport de concentrations de Terres Rares et des compositions isotopiques de Néodyme à l'étude de processus dans la colonne d'eau : cas de l'Atlantique Tropical Nord-Est (sites EUMELI). *Ph.D. thesis, Université Toulouse III, France*.

Thomas A.L., Henderson G.M., Robinson L.F. (2006). Interpretation of the $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ paleocirculation proxy: New water-column measurements from the southwest Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, **241**, 493-504.

Trimble S.M., Baskaran M., Porcelli D. (2004). Scavenging of thorium isotopes in the Canada Basin of the Arctic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, **222**, 915-932.

van Beek P., Bourquin M., Reyss J-L., Souhaut M., Charette M. and Jeandel C. Radium isotopes to investigate the water mass pathways on the Kerguelen Plateau (KEOPS Project). *Deep-Sea Research II*, in press.

Vogler S., Scholten J. (1998). ^{230}Th in the Eastern North Atlantic: the importance of water mass ventilation in the balance of ^{230}Th . *Earth and Planetary Science Letters*, **156**, 61-74.

Zhang Y., Lacan F., Jeandel C. Dissolved Rare Earth Elements trace terrigenous inputs over the Kerguelen Plateau (Southern Ocean). *Deep-Sea Research II*, in press.

Figure Captions

Figure 1: Bathymetric map (*Ocean Data View*) on which the three KEOPS transects and the main stations have been superimposed. According to (*Park et al., Submitted*), the thick black arrow represents the Fawn Trough Current and the thinner one the flow of the cold WW tongue (*Charrassin et al., 2004*) and deep waters coming from the south. The thin dotted arrow at the west of the plateau shows the likely pathway for bottom waters in the Enderby Basin (*Rosemary Morrow, personal comm.*) and the dashed arrow east of the plateau represents the likely pathway of the AABW coming from the Ross Sea or the Adelie Coast.

Figure 2: **a)** Comparison, for station C11, of the dissolved Th samples measured using the TIMS (in 2006) and the MC-ICPMS (in 2007). **b)** Comparison of particulate ^{232}Th samples (22 samples at C11, C5, B5 and A3-77 stations, with four outliers excluded) measured with ICP-MS (2006-2007) and with MC-ICPMS (2006-2007).

Figure 3: Comparison between $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ and ^{232}Th samples measured in 2006 and duplicate values measured in 2007 for dissolved (with N=18 and 24 samples for $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ and ^{232}Th respectively) and particles (N=13 and 11).

Figures 4: Hydrographic properties/properties (salinity (PSU) vs potential temperature ($^{\circ}\text{C}$) and potential density ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)) diagrams for KEOPS stations. Reported depths correspond to the sample collection. The main water masses have been reported: Antarctic Surface Water (AASW), Winter Water (WW), Upper Circumpolar Deep Water (UCDW), Lower Circumpolar Deep Water (LCDW) and Antarctic Bottom Water (AABW).

Figures 5 and 6: Distributions with depth of $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ (fg/kg) and ^{232}Th (pg/kg) in dissolved and particulate phases. KEOPS stations for each transect are represented by the following symbols: transect A (squares), transect B (triangles) and transect C (circles). Open diamonds are associated to particles and closed symbols to the dissolved phase.

Figure 7: Diagram of the $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentrations (fg/kg) versus density ($\sigma\text{-0}$, in $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) at A11 (squares), B11 (triangles), C11 (circles). With the UCDW at $\sigma = 27.65\text{-}27.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ and the AABW between $\sigma = 27.75\text{-}27.85 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Figure 8: Box model used to calculate the scavenging effect (grey arrows) on the dissolved Th concentrations of the deep layer along transect C11-A11. On the upper figure, the indications are: northward flow (black arrows), $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentration variations with depth (vertical light arrows), and horizontal $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentration variations (horizontal arrows).

Figure 9: Advection-scavenging model on the plateau. **a)** Principle of the ^{230}Th scavenging model with advection of water mass from the open ocean to the plateau. **b)** Dissolved $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ profiles obtained with the model used over the plateau and that includes advection, from the open ocean to the plateau, of a water mass with a $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentration increasing with depth. The different lines represent: solid bold line (the imposed open ocean linear $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ profile), dashed line (the dissolved $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ over the plateau with advection) and dotted line (the dissolved $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ profile without advection). The different symbols represent the KEOPS station plateau profiles.

Table 1: ^{230}Th and ^{232}Th blanks (with 2σ errors) of the total chemical procedure (including filters, reagents,...).**Table 1**

Notes	^{230}Th dissolved (fg)	^{232}Th dissolved (pg)	^{230}Th particulate (fg)	^{232}Th particulate (pg)
Total chemistry Blanks*	1.24 ± 0.08 (0.6-2.3%) ^a	58.6 ± 1.87 (1.3-7.1%) ^a	5.7 ± 2.3 (0.4-56%) ^b	162 ± 69.7 (0.1-91%) ^b
Spike Contribution	2.6 fg	0.15 pg	3.5 fg	3.6 pg
Chemical Yields	43% (10 - 93.4%) ^c		90% (53.6 – 102.8%) ^c	

* The blanks for the particulate samples correspond to the mean of two filter-blanks which then was subtracted to the final concentrations.

* The blanks for the dissolved samples are based on only one blank measurement (performed on a Versapore filter).

a These values correspond to the range of the dissolved blank contribution to the different dissolved KEOPS samples. The mean values are 2% for ^{230}Th and 4% for ^{232}Th .

b These values correspond to the range of the dissolved blank contribution to the different particulate KEOPS samples. The mean values are 9% for ^{230}Th and 12% for ^{232}Th .

c First values are average values for the yields estimated with ^{229}Th spike. The following values are minimum and maximum values of yields.

Table 2: $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ and ^{232}Th concentrations in dissolved, particulate and total (dissolved + small particles) for all the KEOPS stations. $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ is the authigenic part, i.e measured ^{230}Th corrected from the lithogenic contribution by a terrestrial value of the ratio $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ (*cf. in the text*). Italic concentration values are particulate ^{232}Th measurements performed on ICP-MS.

Depth (m)	²³⁰ Th dissolved (fg/kg)	²³⁰ Th _{xs} dissolved (fg/kg)	²³² Th dissolved (pg/kg)	Depth (m)	²³⁰ Th particulate (fg/kg)	²³⁰ Th _{xs} particulate (fg/kg)	²³² Th particulate (pg/kg)	²³⁰ Th total (fg/kg)	²³⁰ Th _{xs} total (fg/kg)	²³² Th total (pg/kg)
Station Kerfix (Bottom : 1676m) (10/02/2005, 68.435°E, 50.68°S)										
0	1.04 ± 0.10	0.92 ± 0.10	24.75 ± 1.28							
50	1.26 ± 3.79	1.09 ± ????	36.02 ± 8.89	50	0.43 ± 0.03	0.24 ± 0.03	44.5 ± 2.2	1.69 ± 0.03	1.33 ± 0.05	80.52 ± 9.16
100	0.85 ± 0.12	0.77 ± 0.12	16.83 ± 0.38	100	0.52 ± 0.14	0.33 ± 0.21	13.6 ± 2.8	1.37 ± 0.19	1.10 ± 0.24	30.43 ± 2.83
200	3.20 ± 0.05	2.27 ± 0.05	201.82 ± 0.88	200	0.29 ± 0.02	0.23 ± 0.02	3.82 ± 0.46	3.49 ± 0.05	2.51 ± 0.05	205.64 ± 0.99
500	4.81 ± 0.06	4.66 ± 0.06	33.98 ± 0.15	500	0.67 ± 0.02	0.55 ± 0.02	15.61 ± 0.44	5.49 ± 0.06	5.21 ± 0.07	49.59 ± 0.46
800	6.78 ± 0.37	6.42 ± 0.37	35.86 ± 0.12	800	0.81 ± 0.03	0.71 ± 0.03	6.64 ± 0.66	7.58 ± 0.37	7.32 ± 0.21	42.50 ± 0.67
1200	9.70 ± 0.12	9.47 ± 0.12	49.09 ± 0.22	1200	1.13 ± 0.02	1.03 ± 0.02	5.03 ± 0.49	10.82 ± 0.12	10.51 ± 0.12	54.12 ± 0.53
1550	11.30 ± 0.18	11.10 ± 0.18	44.20 ± 0.41							
Station A3-3 (Bottom : 520m) (24/01/2005, 72.006°E, 50.711°S)										
20	5.41 ± 0.12	5.23 ± 0.12	38.47 ± 0.41							
50	4.11 ± 0.12	2.04 ± 0.12	450.19 ± 4.89							
100	2.34 ± 1.48	2.27 ± 1.48	16.36 ± 15.66							
130	1.65 ± 0.95	1.52 ± 0.95	27.32 ± 26.35							
200	8.97 ± 6.00	8.54 ± 6.00	46.42 ± 46.92							
300	3.51 ± 0.34	3.30 ± 0.34	45.90 ± 1.58							
400	5.20 ± 0.12	4.97 ± 0.12	48.96 ± 0.12							
480	6.08 ± 2.50	5.62 ± 2.50	98.61 ± 23.61							
Station A3-4 (Bottom : 525m) (04/02/2005, 72.084°E, 50.657°S)										
0	1.13 ± 0.22	0.94 ± 0.22	42.37 ± 0.69							
20	1.13 ± 0.18	0.93 ± 0.18	46.48 ± 0.58							
50	1.12 ± 0.17	1.00 ± 0.17	28.50 ± 0.46	50	0.55 ± 0.04	0.47 ± 0.04	17.94 ± 0.33	1.67 ± 0.18	1.47 ± 0.18	46.44 ± 0.57
100	1.25 ± 0.25	0.97 ± 0.25	63.55 ± 0.73							
150	2.69 ± 0.34	2.40 ± 0.34	65.15 ± 0.90	150	0.89 ± 0.04	0.80 ± 0.04	21.25 ± 0.28	3.58 ± 0.35	3.20 ± 0.35	86.39 ± 0.94
250	3.01 ± 0.38	2.76 ± 0.38	57.27 ± 0.65	250	0.90 ± 0.06	0.70 ± 0.06	45.52 ± 0.69	3.91 ± 0.39	3.46 ± 0.39	102.79 ± 0.95
350	4.37 ± 0.45	4.15 ± 0.45	49.34 ± 0.64	350	1.12 ± 0.05	0.86 ± 0.05	60.23 ± 0.74	5.49 ± 0.45	5.01 ± 0.45	109.57 ± 0.98
400	4.10 ± 0.59	3.83 ± 0.59	61.59 ± 0.75							
450	3.65 ± 0.54	3.32 ± 0.54	73.12 ± 0.89							
Station B5 (Bottom : 532m) (30/01/2005, 74.6°E, 51.1°S)										
0	1.49 ± 0.13	1.32 ± 0.13	35.60 ± 3.17	50	0.28 ± 0.03	0.14 ± 0.03	15.05 ± 1.21			
150	2.72 ± 0.07	2.43 ± 0.07	63.97 ± 1.33	150	0.52 ± 0.04	0.34 ± 0.04	23.27 ± 1.49	3.24 ± 0.08	2.77 ± 0.08	87.23 ± 2.00
250	3.97 ± 0.61	3.50 ± 0.61	104.08 ± 15.37	250	0.49 ± 0.06	0.28 ± 0.06	22.83 ± 1.89	4.46 ± 0.61	3.78 ± 0.61	126.91 ± 15.48
350	4.69 ± 0.08	4.29 ± 0.08	86.85 ± 1.55	350	0.94 ± 0.09	0.50 ± 0.09	61.43 ± 2.55	5.63 ± 0.12	4.79 ± 0.12	148.28 ± 3.74
450	5.42 ± 0.32	5.05 ± 0.32	82.08 ± 4.24	450	4.39 ± 0.11	1.94 ± 0.11	502.78 ± 12.55	9.81 ± 0.34	6.99 ± 0.34	584.86 ± 13.25

Table 2

Station C5

(Bottom : 561m)

(07/02/2005,75.604°E,52.407°S)

0	1.38 ± 0.06	1.28 ± 0.06	21.61 ± 0.21							
30	2.71 ± 0.24	1.86 ± 0.24	184.10 ± 1.71							
50	1.46 ± 0.04	1.34 ± 0.04	26.69 ± 0.41							
100	1.52 ± 0.08	1.31 ± 0.08	46.60 ± 0.74							
150	3.02 ± 0.08	2.79 ± 0.08	50.32 ± 0.79	150	2.24 ± 0.03	0.91 ± 0.03	20.44 ± 0.00	5.26 ± 0.09	3.69 ± 0.09	70.76 ± 0.79
200	2.88 ± 0.06	2.60 ± 0.06	60.81 ± 0.51	200	0.97 ± 0.02	0.35 ± 0.02	128.25 ± 1.06	3.85 ± 0.07	2.95 ± 0.07	189.06 ± 1.18
300	4.05 ± 0.06	3.85 ± 0.06	42.84 ± 0.36							
350	4.33 ± 0.09	4.12 ± 0.09	45.42 ± 0.39	350	0.26 ± 0.01	0.19 ± 0.01	189.27 ± 0.02	4.59 ± 0.09	4.32 ± 0.09	234.69 ± 0.39
400	5.69 ± 0.33	5.41 ± 0.33	59.55 ± 0.37	450	2.77 ± 0.02	1.04 ± 0.02	372.55 ± 2.41			
500	5.83 ± 0.18	5.54 ± 0.18	62.73 ± 0.33							

Station A11

(Bottom : 2600m)

(21/01/2005,74.007°E,49.013°S)

60	6.84 ± 0.11	6.63 ± 0.11	45.39 ± 0.14							
100	2.43 ± 0.11	2.07 ± 0.11	78.17 ± 1.65							
200	12.61 ± 0.29	10.99 ± 0.29	350.48 ± 0.93	200	0.61 ± 0.06	0.56 ± 0.06	12.08 ± 1.01	13.22 ± 0.30	11.55 ± 0.30	362.55 ± 1.38
500	10.22 ± 0.16	9.76 ± 0.16	101.22 ± 2.09	300	0.41 ± 0.03	0.38 ± 0.03	6.81 ± 0.40			
800	10.59 ± 0.10	10.17 ± 0.10	92.24 ± 1.94	700	1.12 ± 0.05	1.04 ± 0.05	19.00 ± 0.38	11.72 ± 0.11	11.21 ± 0.11	111.24 ± 1.98
1500	6.51 ± 0.12	6.30 ± 0.12	46.43 ± 0.97	1500	1.63 ± 0.04	1.60 ± 0.04	8.04 ± 0.10	8.14 ± 0.13	7.90 ± 0.13	54.47 ± 0.98
2500	3.52 ± 0.11	3.22 ± 0.11	64.29 ± 1.34							

Station B11

(Bottom : 3275m)

(29/01/2005,76.98°E,50.52°S)

0	1.69 ± 0.21	1.59 ± 0.21	21.98 ± 0.47
50	2.10 ± 0.18	2.00 ± 0.18	23.65 ± 0.41
150	3.74 ± 0.29	3.64 ± 0.29	22.47 ± 0.35
300	6.51 ± 0.37	6.39 ± 0.37	26.22 ± 0.37
700	10.40 ± 0.46	10.27 ± 0.46	28.96 ± 0.39
1000	15.42 ± 0.71	15.21 ± 0.71	48.09 ± 0.91
2000	16.79 ± 0.73	16.62 ± 0.73	39.30 ± 0.59
2800	18.73 ± .75	18.21 ± 0.75	119.24 ± 1.24
3146	21.08 ± 0.77	20.77 ± 0.77	70.88 ± 0.80

Station C11

(Bottom : 3250m)

(28/01/2005,77.965°E,51.66°S)

0	-0.33 ± 0.09	-0.33 ± 0.09	55.50 ± 0.91							
50	2.80 ± 0.27	2.26 ± 0.27	123.63 ± 1.27	80	0.62 ± 0.02	0.59 ± 0.02	6.69 ± 0.20			
300	6.36 ± 0.34	6.24 ± 0.34	27.49 ± 0.55	200	0.52 ± 0.05	0.49 ± 0.05	6.53 ± 0.49			
700	10.76 ± 0.56	10.61 ± 0.56	33.30 ± 0.49	700	0.86 ± 0.04	0.83 ± 0.04	6.34 ± 0.21	11.62 ± 0.56	11.45 ± 0.56	39.64 ± 0.53
1000	12.16 ± 0.59	11.27 ± 0.59	201.53 ± 2.02							
2000	17.38 ± 0.58	17.00 ± 0.58	84.58 ± 0.95	2000	1.74 ± 0.04	1.73 ± 0.04	3.82 ± 0.06	19.12 ± 0.58	18.73 ± 0.58	88.40 ± 0.95
2800	16.03 ± 0.57	15.62 ± 0.57	92.60 ± 1.08							
3180	14.71 ± 0.63	13.48 ± 0.63	280.05 ± 2.95	3200	10.34 ± 0.12	10.04 ± 0.12	67.58 ± 0.80	25.05 ± 0.64	23.52 ± 0.64	347.63 ± 3.06

Table 2

Table 2

Depth (m)	²³⁰ Th dissolved (fg/kg)	²³⁰ Th _{xs} dissolved (fg/kg)	²³² Th dissolved (pg/kg)	Depth (m)	²³⁰ Th particulate (fg/kg)	²³⁰ Th _{xs} particulate (fg/kg)	²³² Th particulate (pg/kg)	²³⁰ Th _{xs} total (fg/kg)	²³⁰ Th _{xs} total (fg/kg)	²³² Th total (pg/kg)
Station B1										
<i>(Bottom : 384m)</i>										
<i>(02/02/2005, 73.003°E, 51.5°S)</i>										
0	1.07 ± 0.04	0.86 ± 0.04	47.09 ± 0.23							
20	1.63 ± 0.10	0.99 ± 0.10	140.36 ± 0.65							
50	1.55 ± 0.07	1.35 ± 0.07	42.84 ± 0.22							
100	1.46 ± 0.08	1.22 ± 0.08	53.21 ± 0.27							
150	2.37 ± 0.08	2.11 ± 0.08	55.54 ± 0.27							
200	2.65 ± 0.09	2.47 ± 0.09	38.61 ± 0.12							
300	3.28 ± 0.04	3.03 ± 0.04	54.31 ± 0.11							
350	3.49 ± 0.08	2.83 ± 0.08	144.09 ± 0.25							
Station C1										
<i>(Bottom : 150m)</i>										
<i>(08/02/2005, 73.883°E, 53.186°S)</i>										
0	0.90 ± 0.06	0.51 ± 0.06	84.56 ± 1.71							
30	2.00 ± 0.09	1.07 ± 0.09	201.07 ± 4.08							
50	2.31 ± 0.12	1.05 ± 0.12	273.74 ± 5.52							
100	1.89 ± 0.17	1.35 ± 0.17	117.84 ± 0.65							
130	1.75 ± 0.17	1.25 ± 0.17	109.75 ± 0.46							

Table 3: $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ distributions in dissolved and particulate for the KEOPS samples. All ratios are expressed in atoms/atoms and can be compared to the crustal ratio of 4.4×10^{-6} (*Andersson et al, 1995*). Italic ratio values are derived from particulate ^{232}Th measurements performed on ICP-MS.

Depth (m)	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ dissolved ($\times 10^{-6}$)	Depth (m)	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ Particulate ($\times 10^{-6}$)	$^{230}\text{Th}_{\text{ss}}$ A_p/A_t (%)	^{232}Th A_p/A_t (%)
Station Kerfix (Bottom : 1676m) (10/02/2005, 68.435°E, 50.68°S)					
0	42 ± 6				
50	35 ± 115	50	5 ± 1	18	55
100	51 ± 8	100	24 ± 16	30	45
200	16 ± 0	200	66 ± 12	9	2
500	143 ± 3	500	40 ± 2	11	31
800	198 ± 11	800	113 ± 16	10	16
1200	199 ± 3	1200	212 ± 25	10	9
1550	258 ± 6				
Station A3-3 (Bottom : 520m) (24/01/2005, 72.006°E, 50.711°S)					
20	142 ± 5				
50	9.2 ± 0.4				
100	144 ± 230				
130	61 ± 94				
200	98 ± 91				
300	77 ± 10				
400	107 ± 3				
480	62 ± 40				
Station A3-4 (Bottom : 525m) (04/02/2005, 72.084°E, 50.657°S)					
0	27 ± 5				
20	25 ± 4				
50	40 ± 6	50	31 ± 3	32	39
100	20 ± 4				
150	42 ± 5	150	42 ± 2	25	25
250	53 ± 7	250	20 ± 1	20	44
350	89 ± 9	350	1.9 ± 1	17	55
400	67 ± 10				
450	50 ± 7				
Station B5 (Bottom : 532m) (30/01/2005, 74.6°E, 51.1°S)					
0	42 ± 7	50	14 ± 3		
150	44 ± 2	150	19 ± 3	12	27
250	39 ± 12	250	17 ± 4	7	18
350	55 ± 2	350	13 ± 2	10	41
450	68 ± 7	450	8.5 ± 0.4	28	86
Station C5 (Bottom : 561m) (07/02/2005, 75.604°E, 52.407°S)					
0	64 ± 4				
30	15 ± 1				
50	55 ± 3				
100	33 ± 2				
150	60 ± 3	150	44 ± 0.2	25	29
200	48 ± 1	200	7.4 ± 0.2	12	68
300	95 ± 2				
350	96 ± 3	350	1 ± 1	5	81
400	96 ± 6	450	7.5 ± 0.1	16	86
500	94 ± 3				

Table 3

Station A11 (Bottom :2600m)
(21/01/2005,74.007°E,49.013°S)

60	152 ± 3				
100	31 ± 2				
200	36 ± 1	200	51 ± 7	5	12
500	102 ± 4	300	61 ± 6		
800	116 ± 4	700	60 ± 3	9	29
1500	141 ± 6	1500	205 ± 6	20	15
2500	55 ± 3				

Station B11 (Bottom :3275m)
(29/01/2005,76.98°E,50.52°S)

0	77 ± 10
50	90 ± 8
150	168 ± 13
300	250 ± 15
700	362 ± 17
1000	323 ± 16
2000	431 ± 20
2800	158 ± 7
3146	300 ± 11

Station C11 (Bottom :3250m)
(28/01/2005,77.965°E,51.66°S)

0	-1 ± 2				
50	23 ± 2	80	94 ± 4	21	5
300	234 ± 13	200	80 ± 10	7	19
700	326 ± 18	700	137 ± 8	7	16
1000	61 ± 3				
2000	207 ± 7	2000	460 ± 13	9	4
2800	175 ± 6				
3180	53 ± 2	3200	154 ± 3	43	19

Station B1 (Bottom :384m)
(02/02/2005,73.003°E,51.5°S)

0	23 ± 1
20	12 ± 1
50	36 ± 2
100	28 ± 2
150	43 ± 2
200	69 ± 3
300	61 ± 1
350	24 ± 1

Station C1 (Bottom :150m)
(08/02/2005,73.883°E,53.186°S)

0	11 ± 1
30	10 ± 1
50	8.5 ± 0.6
100	16 ± 2
130	16 ± 2

Table 3

Table 4: Summary of the main variables estimated from the $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ profiles at KEOPS.

Stations	Depth (m)	R^2_a	S ($\text{m}\cdot\text{y}^{-1}$)	k_1 (y^{-1})	τ_s (y)	k_{-1} (y^{-1})	τ_r (d)	R^2_b	k_{-1}/k_1	K	τ_{res} (y)
KERFIX	0-500	0.99	842	0.72	1	5	73	0.94	11	0.12	9
C11	50-2000	0.93	827	0.80	1	8.3	44	0.83	11	0.10	x
B11	0-700	0.98	827	0.32	3	x	x	x	x	x	x
C5	0-450	0.94	575	0.52	2	1	408	1	10	0.17	12
B5	0-450	1	500	0.43	2	3	111	0.74	8	0.19	12
A3-4	0-350	0.93	400	0.21	5	1.5	240	0.8	7	0.27	x

- R^2_a is the coefficient for the linear regression applied to the dissolved $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ profiles versus depth for all the stations.
- Settling velocities have been calculated from the *Equations 5.1* and *5.2* in the text.
- k_1 and k_{-1} were obtained from the equations described in section **Discussion V.1** of this issue. Note that $\tau_s = 1/k_1$ and $\tau_r = 1/k_{-1}$.
- R^2_b is the coefficient for the linear regression applied to the dissolved $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentrations versus particulate $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentrations.
- k_{-1}/k_1 is the inverse of the equilibrium distribution
- The mean value of the partition coefficient between particulate and dissolved $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ for the Keops stations is $K = 0.16 \pm 0.07$ including $K = 0.10$ for the station A11.
- τ_{res} (y) were calculated from the method of (*Scholten et al., 1995*) and integrated over 500 m depth.

Figure 1

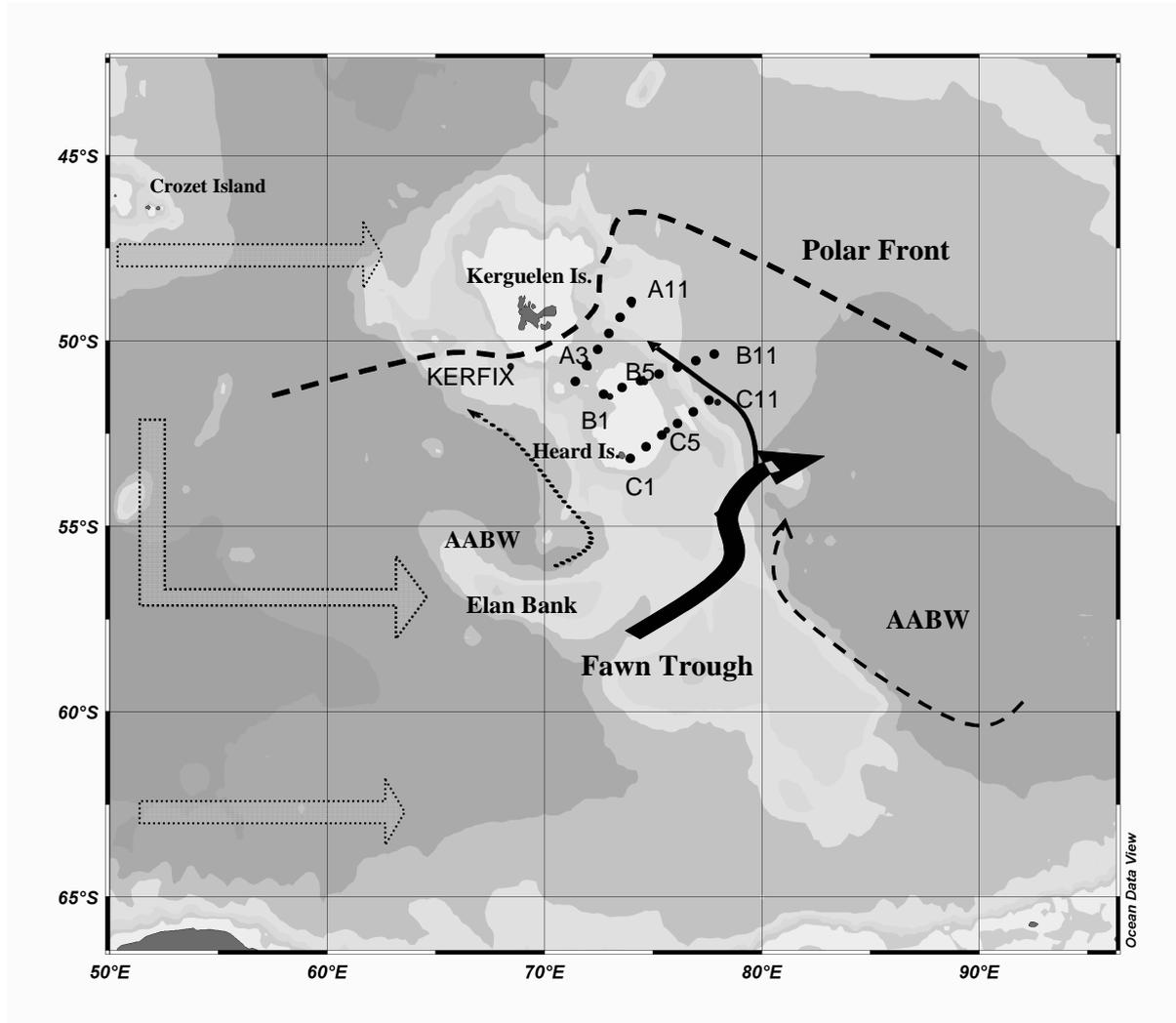


Figure 2 a)

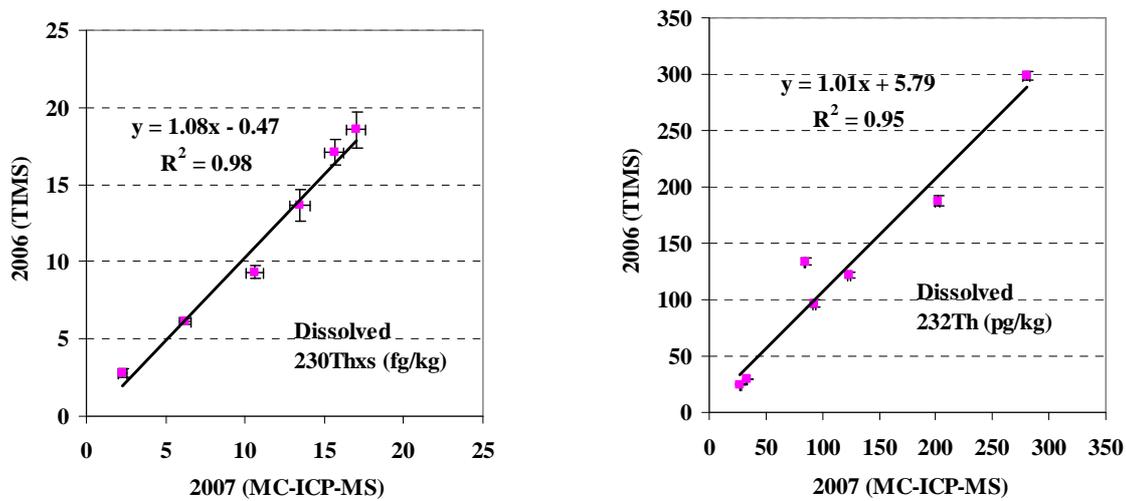


Figure 2 b)

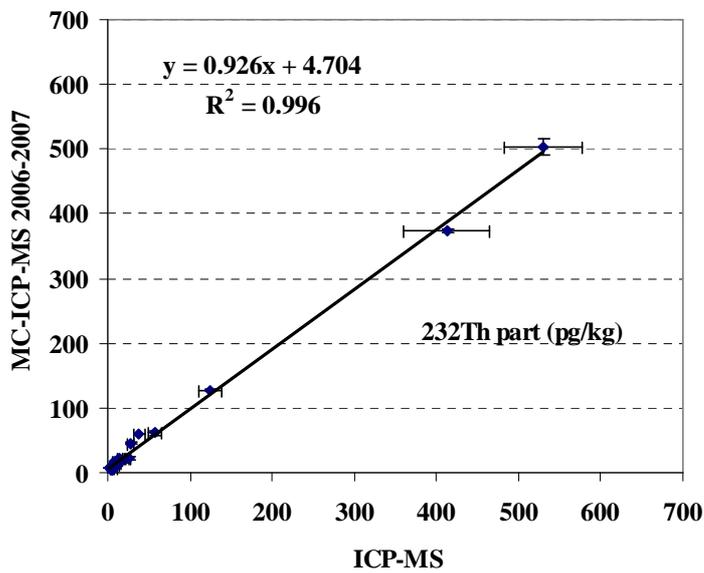
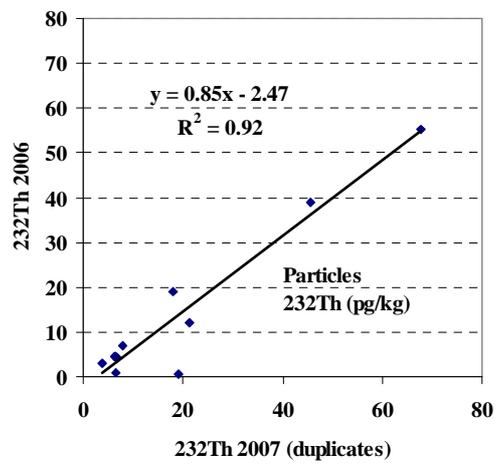
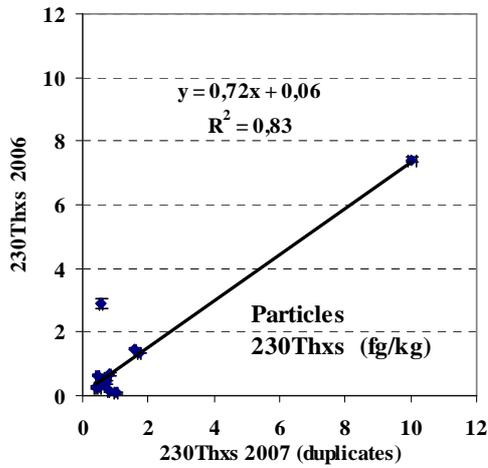
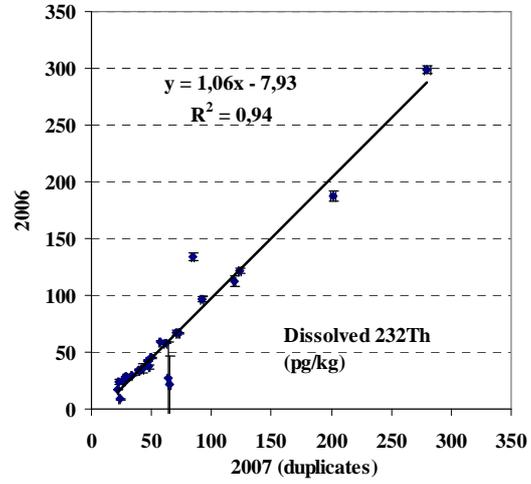
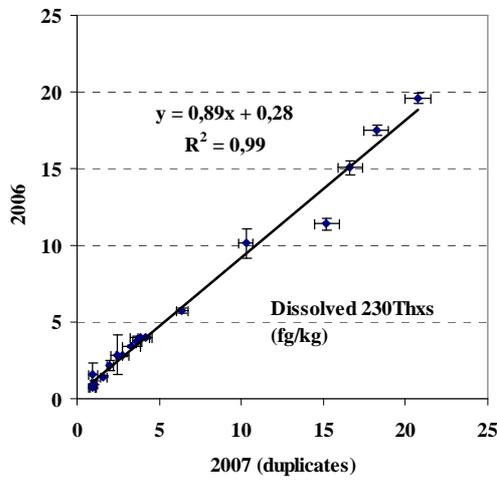
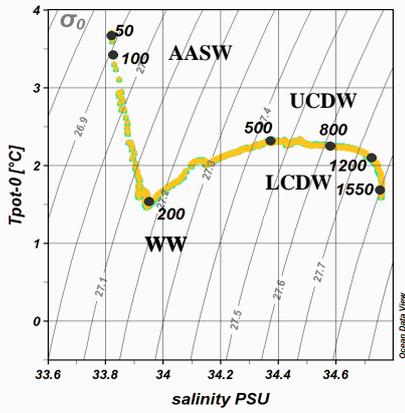
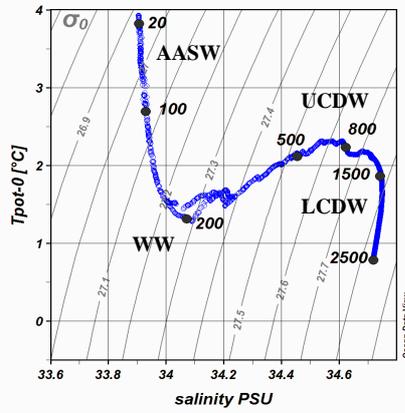


Figure 3

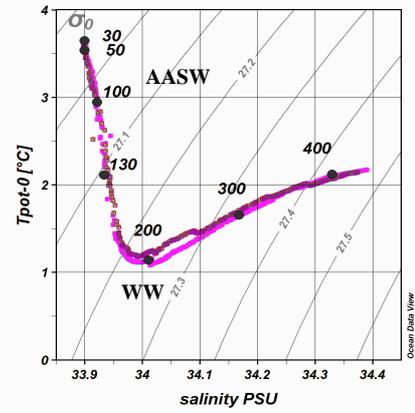




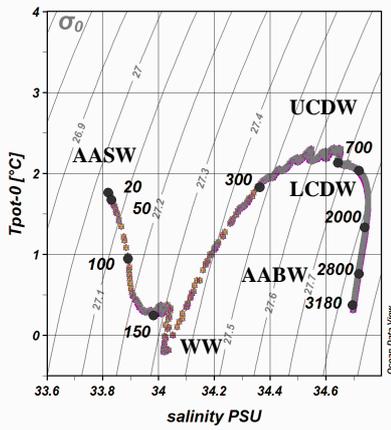
Kerfix CTD 106



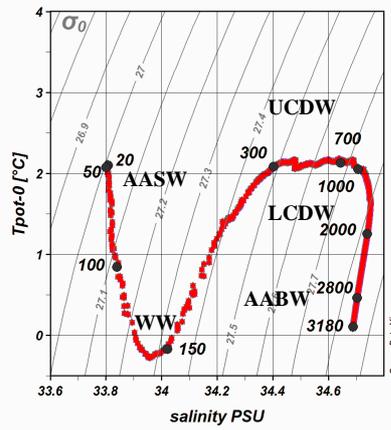
A11 CTD 12-13



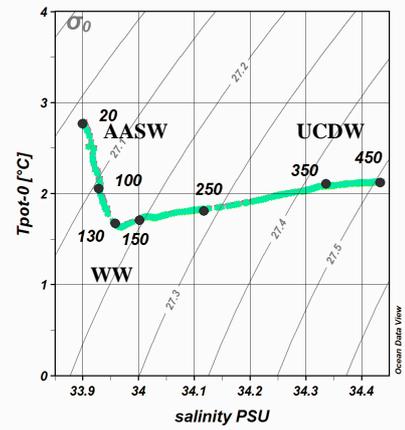
A3-33 & A3-77 CTD 33 & 77



C11 CTD 47



B11 CTD 51



B5 CTD 60

Figure 4

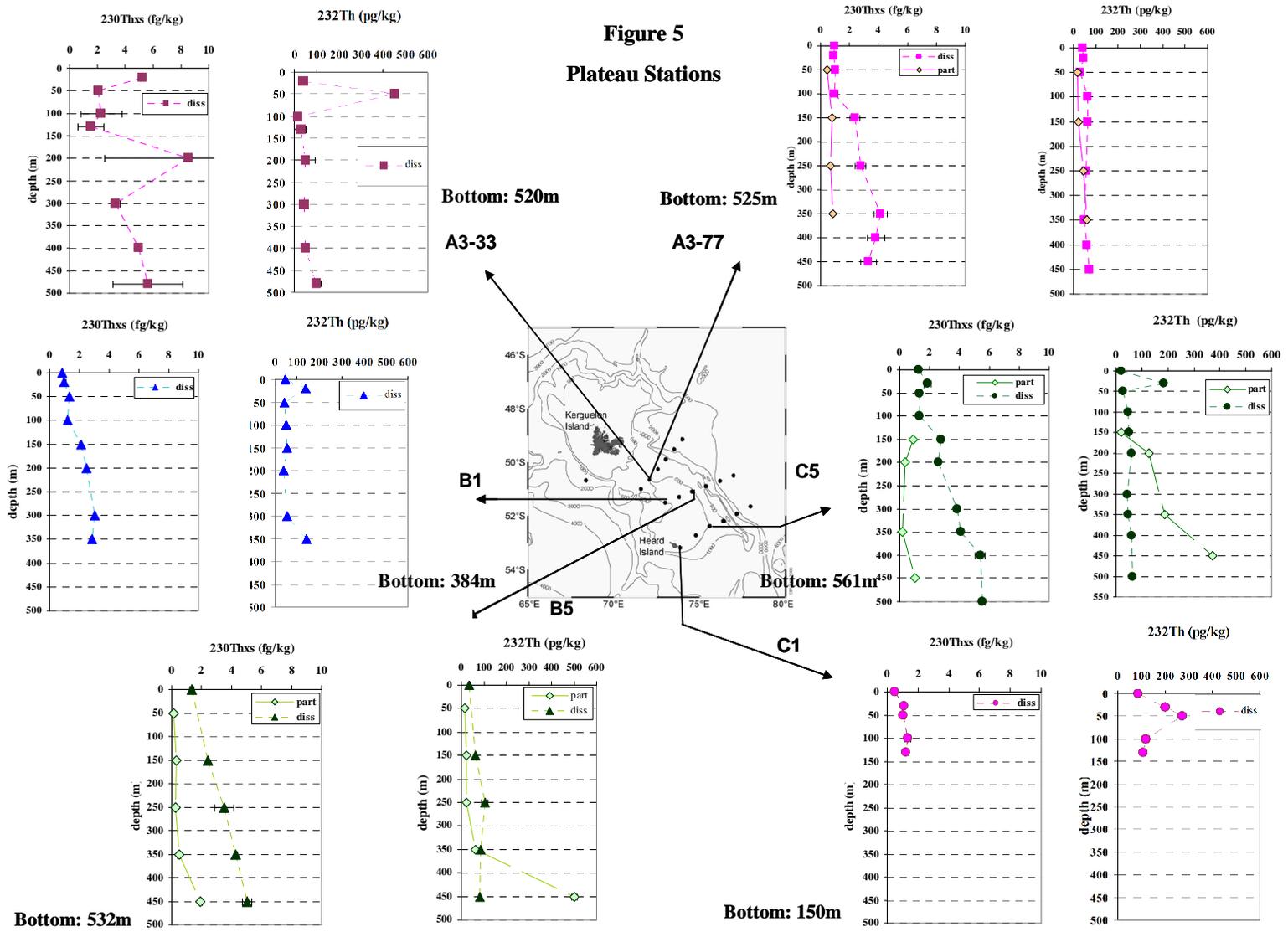
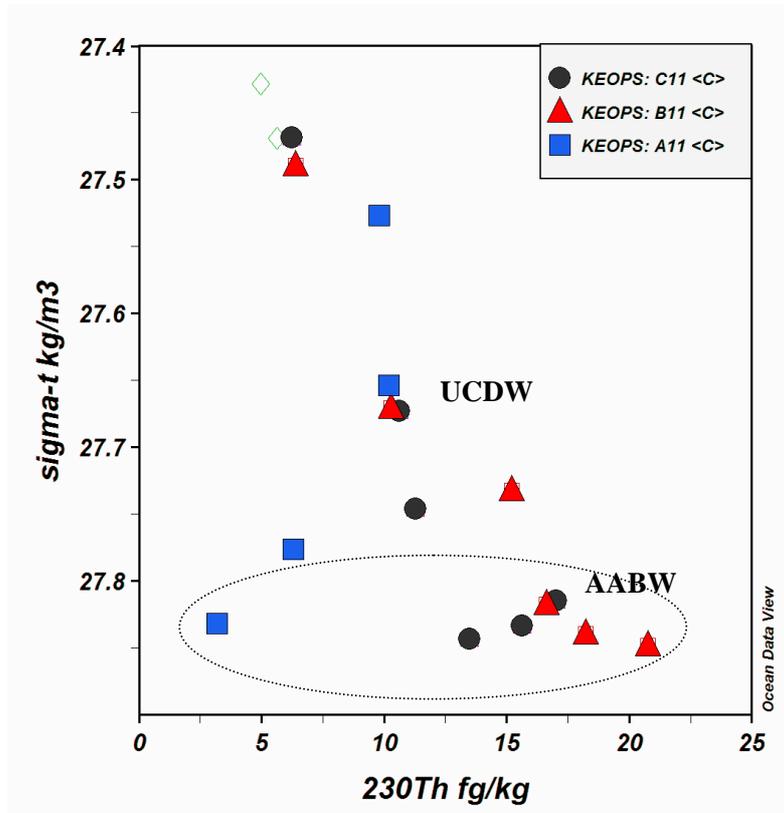


Figure 7



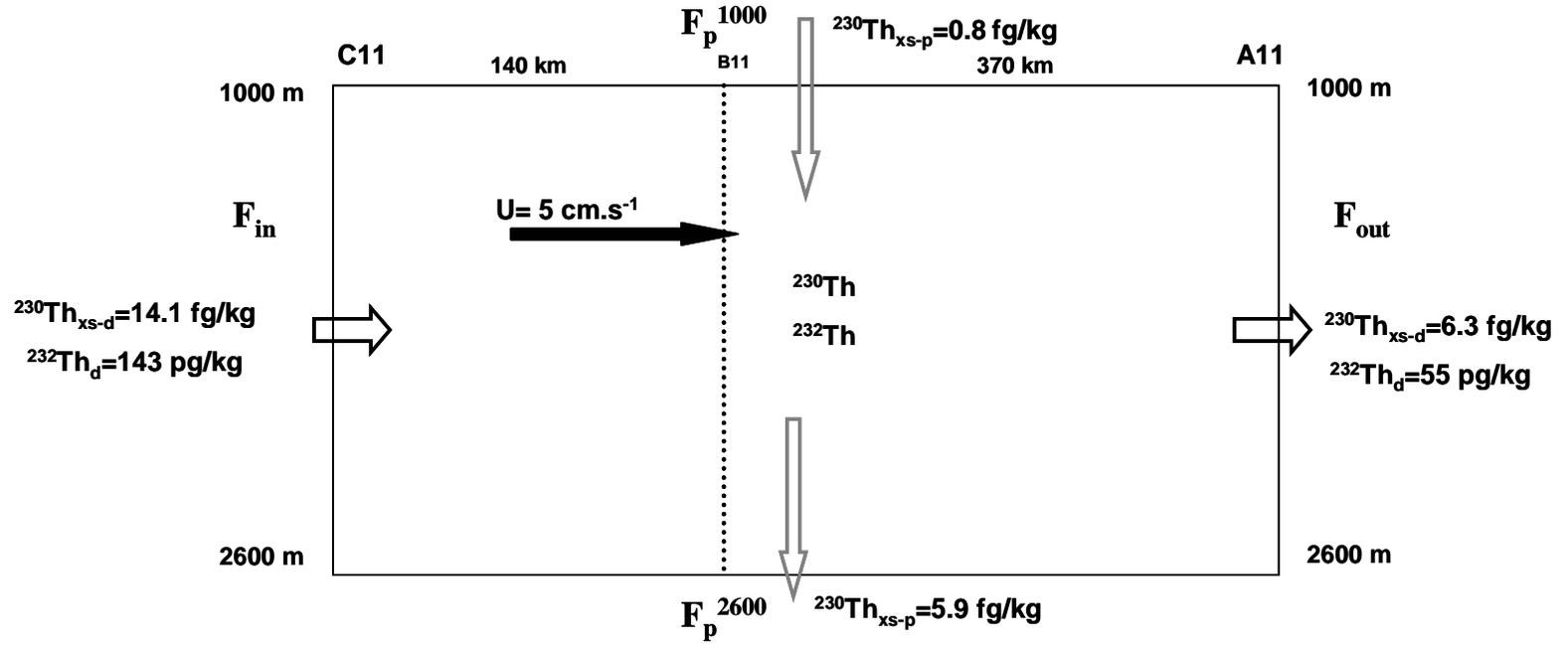
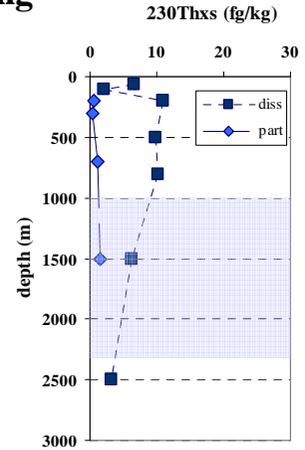
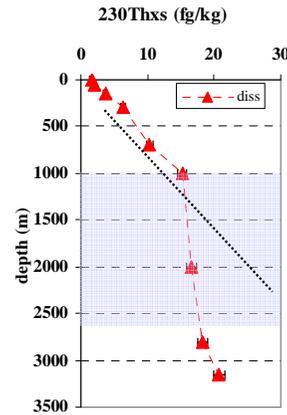
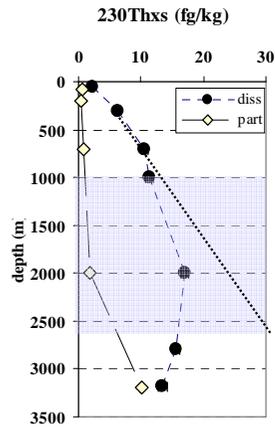


Figure 8: Intensive boundary scavenging



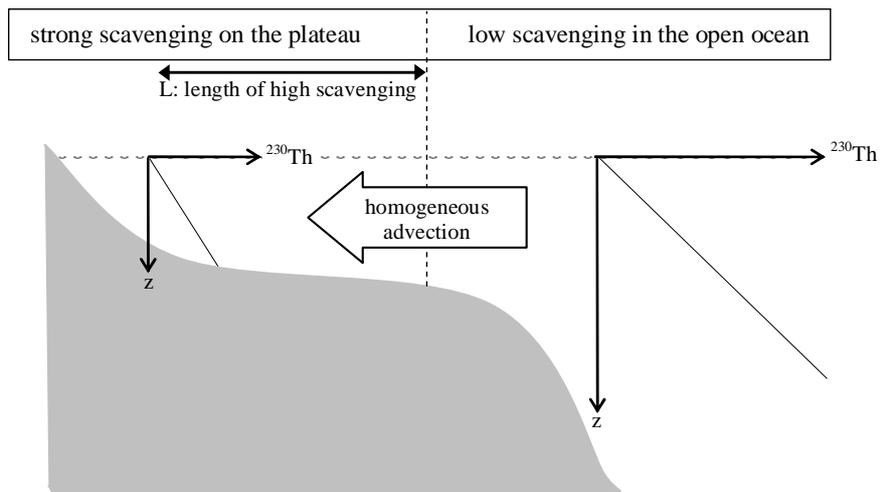


Figure 9 a

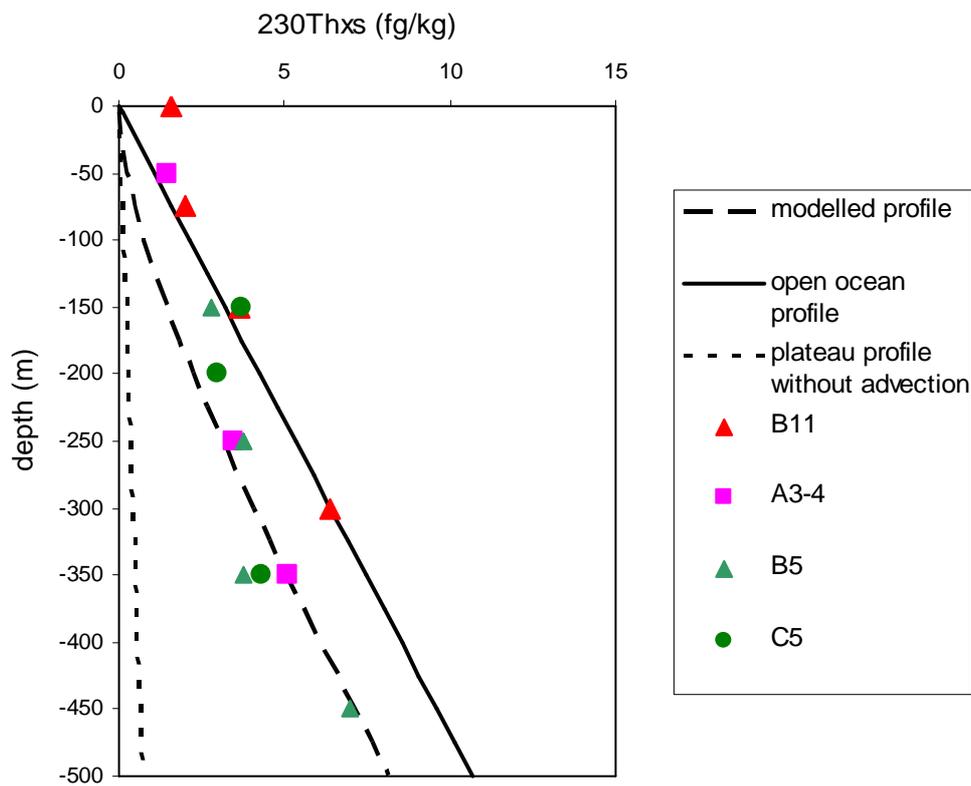


Figure 9 b

CHAPITRE IV
LE COUPLE $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ DANS LE SILLAGE DES
KERGUELEN

I. Introduction

I.1. Quelques rappels sur le comportement du ^{231}Pa dans l'eau de mer

Le ^{231}Pa est un radionucléide produit dans l'eau de mer par désintégration de l' ^{235}U , très soluble et distribué de façon homogène dans l'océan. Le ^{231}Pa est donc produit à taux constant dans la colonne d'eau tout comme le ^{230}Th , et son taux de production est $P_{231\text{Pa}} = 0.0217 \text{ fg/kg/an}$ (ou $2.33 \times 10^{-3} \text{ dpm/m}^3/\text{an}$, *Moran et al., 2002*).

Les deux radionucléides étant fils d'isotopes de l'uranium, ils sont produits avec un rapport $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ constant et égal à 0.093. Toutefois, même si le Pa est réactif vis-à-vis des particules, il l'est moins que le Th et a donc un temps de résidence dans la colonne d'eau plus long que ce dernier, d'environ une centaine d'années, ce qui lui permet d'être advecté vers des zones de fort flux particulaire ou de forte productivité, contrairement au ^{230}Th qui sera plutôt scavengé sur le lieu de sa production.

Anderson et al. (1983) ont démontré qu'à proximité des marges océaniques, les flux de particules étant plus élevés qu'au centre des bassins, le Pa « accumulé » par advection latérale sera plus significativement soustrait qu'au large.

La situation est différente dans le cas de l'océan ouvert où le ^{230}Th sera 10 fois plus réactif vis-à-vis des particules que le ^{231}Pa (**Figure 8**, section III du Chapitre I, Partie 2). Ce processus est plus connu sous le nom de « boundary scavenging » (*Moran et al., 2002, Chase et al., 2002*). Ce processus implique que le rapport $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ enregistré dans les sédiments présente des déviations par rapport à sa valeur initiale avec un rapport $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th} > 0.093$ dans les zones de fort flux de particules, comme les marges ou régions d'upwelling, et un rapport $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th} < 0.093$ dans les gyres ou l'océan ouvert (*Nozaki et al., 1985, Rutgers van der Loeff et al., 1993, Choi et al., 2001, Moran et al., 2005, Scholten et al., 2005*).

Comme le ^{230}Th , le ^{231}Pa obéit au principe de scavenging réversible et on trouvera donc les mêmes relations que celles du ^{230}Th , à l'état stationnaire.

$$\begin{aligned} \frac{d^{231}Pa_d}{dt} &= P_{231Pa} - k_1^{231}Pa_d + k_{-1}^{231}Pa_p = 0 \\ \frac{d^{231}Pa_p}{dt} &= k_1^{231}Pa_d - k_{-1}^{231}Pa_p - S \frac{\partial^{231}Pa_p}{\partial z} = 0 \end{aligned} \quad \text{Équation 1}$$

Et en cumulant ces deux équations, on obtient pour le ^{231}Pa dans les particules la relation suivante :

$$^{231}Pa_p = \frac{P_{231Pa}}{S} z \quad \text{Équation 2}$$

Où P_{231Pa} est la production *in-situ* de ^{231}Pa par désintégration de l' ^{235}U et est égale à 0.0217 fg/kg/an , S est la vitesse de chute des particules (m.an^{-1}) et z la profondeur considérée (m). On déduit alors de l'**Équation 2**, la relation suivante pour le dissous :

$$^{231}Pa_d = \frac{P_{231Pa}}{SK^{231}Pa_p} z \quad \text{Équation 3}$$

Où K est le coefficient de partition défini comme le rapport des concentrations dans les particules par rapport à celles du dissous, soit $^{231}\text{Pa}_p/^{231}\text{Pa}_d$.

Ainsi, d'après la première relation de l'Equation 1 et l'Equation 3, du fait de l'échange réversible entre solution et particules, on s'attend à ce que les concentrations de ^{231}Pa dissous augmentent linéairement avec la profondeur jusqu'à environ 1000 m, comme sur la Figure 1 a (Nozaki et al., 1985, Moran et al., 2002). Comme le ^{231}Pa peut être advecté vers des zones de plus forts flux particulaires, sa distribution peut présenter des variations par rapport au profil d'équilibre, avec par exemple des profils appauvris en ^{231}Pa en profondeur si de la ventilation avec une eau de surface - donc moins riche en ^{231}Pa - a eu lieu ou si le ^{231}Pa est plus efficacement soustrait de la colonne d'eau, dans le cas de « boundary scavenging ». Suivant l'Equation 2, les distributions de ^{231}Pa particulaires augmenteront linéairement avec la profondeur (Anderson et al., 1983, Taguchi et al., 1989, Moran et al., 2002), avec une pente qui variera en fonction de la vitesse de chute S des particules (Figure 1b).

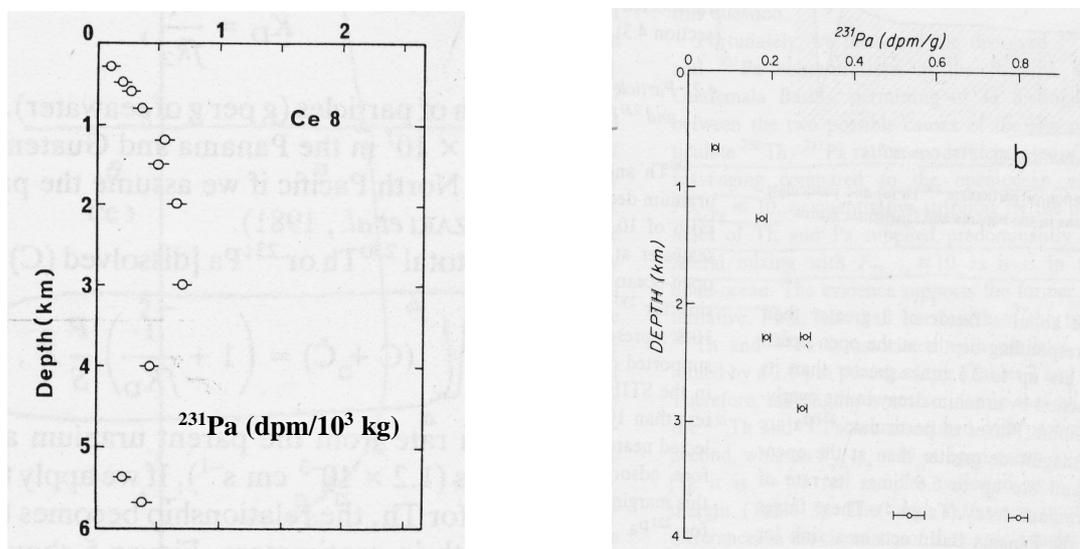


Figure 1 Un des premiers profils de ^{231}Pa dissous (a) obtenus dans la colonne d'eau (concentrations en dpm/10³kg) dans le Pacifique Nord-Ouest (Nozaki et al., 1985) et un des premiers profils obtenus pour les particules (b) dans des pièges à sédiments (Anderson et al., 1983).

I.2. Influence de la composition des particules sur le scavenging du ^{230}Th et du ^{231}Pa

Bien que de plus en plus utilisés afin de tracer les échanges entre solution et particules, les mécanismes et processus contrôlant la soustraction du ^{230}Th de la colonne d'eau et en particulier du ^{231}Pa sont encore mal compris. Ainsi, l'influence de la composition des particules sur le scavenging de ces radionucléides prête toujours à controverse.

Il a été montré que ces radionucléides étaient plus efficacement soustraits dans les zones de forts flux particulaires telles que les marges océaniques, par un processus appelé « boundary scavenging ». Cependant, même si l'importance du flux de particules sur le scavenging est assez bien contrainte, l'influence de la composition des particules qui diffère suivant les régions océaniques reste encore mal définie. Par exemple, dans l'Atlantique Nord Est, Scholten et al. (2001) ont montré qu'aucun type de particule (opale, carbonate, POC, lithogène) ne semblait prépondérante dans le scavenging du ^{230}Th . Or, Luo et Ku (1999 et 2004) ont montré que dans l'Atlantique Nord et le Pacifique Equatorial, les particules lithogènes (telles que les aluminosilicates ou argiles) dominaient les processus de scavenging du ^{230}Th par rapport au ^{231}Pa et ce préférentiellement aux particules biogènes (opale, MnO_2 ,

carbonates). Les particules lithogènes fractionneraient donc significativement le couple $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ avec une efficacité de scavenging 10 fois plus faible pour le ^{231}Pa que celle du ^{230}Th en présence d'aluminosilicates (Luo et Ku, 1999).

En revanche, Roy-Barman et al. (2005) ont montré que dans l'Atlantique Nord-Est, le ^{230}Th serait principalement soustrait de la colonne d'eau par les hydroxydes de Mn. Dans la même colonne d'eau le ^{234}Th , lui, serait plus significativement soustrait dans les eaux de surface par de la matière organique (POC). L'observation de processus de soustraction différents pour le même élément chimique, le Th, est assez surprenante et suggère que des isotopes d'un même élément peuvent réagir à des phases adsorbantes différentes suivant la profondeur. En effet, le ^{234}Th sera principalement affecté par des processus de surface (où la matière organique est abondante) alors que le ^{230}Th , qui reflète des processus plus profonds dans la colonne d'eau, sera surtout soumis aux phases plus minérales (hydroxydes, carbonates etc...).

D'autres études essaient, à travers des expériences en laboratoire, de déterminer les coefficients de partition (ou de distribution, $K=C_p/C_d$) représentatifs de l'affinité des radionucléides pour certaines particules. Ainsi, les travaux de Geibert et Usbeck (2004) soutiennent l'hypothèse de Luo et Ku (1999) concernant l'influence des argiles sur le scavenging du ^{230}Th . Toutefois, leurs résultats mettent aussi en avant le rôle des phases biogènes sur le scavenging du ^{230}Th et du ^{231}Pa .

Les travaux de Lao et al. (1992), Walter et al. (1999), Guo et al. (2002), Chase et al. (2002 et 2004) vont davantage dans sens de cette dernière observation et montrent que le ^{230}Th a une plus forte affinité pour les particules carbonatées (CaCO_3) que pour les particules lithogènes, en particuliers dans les zones telles que le centre de gyres, avec un coefficient de partition pour le ^{230}Th , 40 fois plus élevé que celui du ^{231}Pa . Le ^{231}Pa , quant à lui, s'adsorberait plus efficacement sur les particules inorganiques composées de MnO_2 ou Fe_2O_3 et en présence de silice biogène (opale ou SiO_2) dans des régions appauvries en carbonates comme l'Océan Austral (Guo et al., 2002, Chase et al., 2002, Scholten et al., 2005). Dans ce dernier cas, le K du ^{230}Th serait légèrement inférieur à celui du ^{231}Pa .

Ce changement d'affinité du ^{230}Th vis-à-vis des particules riches en opale en faveur du ^{231}Pa limite donc l'utilisation du ^{230}Th comme traceur de flux particulaire et de paléoproduktivité dans les sédiments des régions telles que l'Océan Austral où les flux sédimentaires sont et ont été dominés par l'opale (Rutgers van der Loeff et al., 1993, Walter et al., 1997, Yu et al., 2001, Dezileau et al., 2003). En effet, il a été montré qu'au Sud du Front Polaire, dans l'Atlantique Sud, le rapport $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ des sédiments serait souvent très élevé car dans ce cas, le $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ serait principalement lié à de l'advection du ^{231}Pa vers ces zones de forts flux particuliers siliceux et dont la teneur en opale serait susceptible d'avoir variée au cours du temps. Ainsi, le $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ ne retracerait pas convenablement les flux des particules, non siliceuses, vers les sédiments.

A l'heure actuelle, ce débat n'est toujours pas clos et d'autres études sont encore nécessaires afin de mieux déterminer et quantifier les variations de l'efficacité de scavenging en fonction du type de particules.

I.3. Notions de fractionnement entre le ^{231}Pa et le ^{230}Th

Le terme « fractionnement » peut définir deux processus différents. En effet, il existe dans un même bassin océanique, un fractionnement lié à la variation du rapport $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ des sédiments (non étudiés dans notre étude) sous l'effet d'une possible advection latérale de ^{231}Pa , nommé « boundary scavenging » et qui résulte de l'accumulation préférentielle de ^{231}Pa aux marges océaniques.

Il existe aussi un fractionnement induit par la différence de réactivité du ^{230}Th et du ^{231}Pa en fonction de la nature des particules et donne donc une information sur d'éventuels changements dans la composition des particules environnantes. Ce dernier fractionnement est défini par le facteur de fractionnement, noté $F_{\text{Th}/\text{Pa}}$ (Anderson et al., 1983, Nozaki et al., 1985, Rutgers van der Loeff et al., 1993, Walter et al., 1997, Chase et al., 2002, Moran et al., 2002, Edmonds et al., 2004).

Ce facteur de fractionnement est défini comme suit:

$$F_{\text{Th}/\text{Pa}} = \frac{\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{231}\text{Pa}} \right)_{\text{part}}}{\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{231}\text{Pa}} \right)_{\text{diss}}} = \frac{K_{230}}{K_{231}} \quad \text{Équation 4}$$

L'étude des variations du fractionnement $F_{\text{Th}/\text{Pa}}$ en fonction de la latitude, de la profondeur ou d'autres éléments tels que le Fe, l'Al, le Mn, la Si et le Ca peuvent permettre de mieux contraindre les effets de la composition des particules sur leur scavenging et leur sédimentation au fond de la colonne d'eau (Moran et al., 2002, Scholten et al., 2005).

Ainsi, les expériences menées en laboratoire ou à partir d'analyses *in-situ* (Walter et al., 1997, Luo et al., 1999, Chase et al., 2002, Moran et al., 2002) sur l'étude de l'adsorption du ^{231}Pa et du ^{230}Th en fonction de différents types de particules dans l'eau de mer, ont montré que des facteurs de fractionnement $F_{\text{Th}/\text{Pa}} \approx 1-2$ étaient observés en présence de particules composées de Fe_2O_3 , MnO_2 ou de silice et que pour des milieux composés essentiellement de particules lithogènes (avec par exemple, l' Al_2O_3) les $F_{\text{Th}/\text{Pa}} \approx 9-12$.

Le projet KEOPS, à travers l'étude d'une zone de bloom et de non bloom (eaux HNLC), va nous permettre de comparer les effets de différentes régions biogéochimiques sur le couple $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ et ce même si nous ne disposons pas encore des données de sédiment ou de pièges à particules.

II. Echantillonnage et procédure analytique de mesure du ^{231}Pa de KEOPS (Cf. Chapitre II Partie 1)

II.1. En mer

Tous les échantillons de ^{231}Pa dissous ont été prélevés avec les mêmes CTD, les mêmes bouteilles que pour les mesures de ^{230}Th dissous ; le ^{231}Pa particulaire a aussi été prélevé avec les mêmes pompes *in situ* que le ^{230}Th . Cette stratégie a été appliquée afin de répondre au besoin de réaliser l'étude du couple $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ tout en éliminant le risque de biaiser la mesure.

II.2. Le dissous

L'analyse de ces échantillons de ^{231}Pa dissous a été interrompue courant 2005 du fait de la désintégration rapide du spike ^{233}Pa (donné par Roger François et produit par l'irradiation nucléaire de ^{232}Th), couplée à des pannes du spectromètre de masse à torche à plasma, qui ont retardé la mesure d'échantillons dont la chimie avait été faite. Ainsi, 3 stations (Kerfix, A3-33 et A11) ont été analysées durant l'année 2005 alors que le spike avait déjà

beaucoup décru. Nous ne disposons donc pas d'information sur les rendements de l'ensemble de la procédure analytique pour ces 3 stations, rendement qui nécessite un signal de spike. Cependant, nous avons pallié au mieux à ces problèmes par deux approches : 1) des mesures de rendements de coprécipitation obtenus par spectrométrie gamma au LSM de Modane avec Pieter van Beek et 2) la mesure des concentrations de ^{231}Pa dissous de ces stations, par calibration externe avec un standard de ^{231}Pa , à défaut du spike pour réaliser une mesure par dilution isotopique.

Les concentrations de ^{231}Pa des 4 autres stations présentées dans ces travaux, ont été mesurées en mars 2007, après désintégration totale du premier spike de ^{233}Pa (donné par R. François) en ^{233}U et après avoir re-spike les échantillons en ^{233}Pa (spike provenant de l'*Alfred Wegener Institute*, AWI, et issu du milking de ^{237}Np). Les mesures de ces échantillons sont par conséquent plus fiables (mesures des concentrations par dilution isotopique, rendements), avec un suivi du ^{231}Pa tout au long de la procédure grâce au spike de ^{233}Pa .

II.3. Les particules

Pour le ^{231}Pa particulaire, les analyses des 4 stations (Kerfix, C11, A11 et A3-77) se sont déroulées suivant la même procédure que pour l'analyse du ^{230}Th particulaire. Les mesures du ^{231}Pa ont été réalisées sur les aliquotes de 80% de l'échantillon total, après ajout dans chaque échantillon de spikes de ^{233}Pa (AWI), ^{229}Th , ^{236}U et ^{228}Ra . Toutes les concentrations de ^{231}Pa particulaire présentées dans ces travaux, ont donc été estimées par dilution isotopique.

II.4. Les rendements de la procédure d'analyse chimique

Les rendements pour la chimie du ^{231}Pa de cette étude correspondent essentiellement aux rendements des étapes suivantes : centrifugation avant dépôt sur colonne, séparation par chromatographie ionique, reprise de l'échantillon mis à sec dans HNO_3 2% pour analyse. En effet, le spike de ^{233}Pa nécessaire à l'estimation de ces rendements a été introduit après leaching des filtres, que ce soit en dissous ou particulaire. Ainsi, ces rendements s'appliquent aux stations en dissous : A3-77, C11, B11 et C1 et en particulaire aux stations A3-77, C11, A11 et Kerfix. Pour la mesure du ^{231}Pa dissous, les rendements sont compris entre 14 et 97% (moyenne $57 \pm 4\%$ de rendement), les plus faibles valeurs de rendements étant obtenues dans les eaux de surface en B11 et C1 par exemple.

Pour le ^{231}Pa particulaire, les rendements obtenus sont assez faibles, même si nous ne disposons pas d'autres données dans la littérature à comparer à nos valeurs. Ainsi, les rendements sont compris entre 5% et 51%, soit en moyenne $24 \pm 5\%$ et ce pour les stations A11, C11 et C1. Les rendements les plus faibles concernent principalement les points de surface (>200 m) de A3-77 et la couche de fond à C11.

Les rendements de Pa obtenus pour les échantillons d'eau de mer et particules sont jusqu'à 4 fois plus faibles que ceux obtenus à partir d'un standard de ^{231}Pa pour la séparation chromatographique sur nos colonnes anioniques. La différence entre ces deux rendements est probablement liée à la différence dans le protocole analytique et donc à la manière d'estimer le rendement. En effet, dans le cas des échantillons, le rendement est estimé à partir du ^{233}Pa ajouté aux échantillons après leur mise en solution. En revanche, pour les colonnes, ce rendement est déduit à partir du ^{231}Pa déposé directement sur la colonne anionique. Ainsi, le ^{233}Pa subit la chimie des échantillons (reprise avec acide de dépôt, centrifugations et passage sur colonne) durant laquelle il a plus de risques de s'adsorber sur les parois des béchers ou

rester au fond des tubes à centrifuger ; alors que le standard de ^{231}Pa est, quant à lui, directement déposé sur colonne. De plus, des effets de matrice peuvent perturber la séparation du Pa sur la colonne. Ainsi, la présence de silice, particulièrement pour les échantillons particuliers, peut affecter les rendements, si le Pa reste adsorbé sur du gel de silice. Par exemple, les eaux des stations A3-77 en surface et C11 en profondeur, ont toutes deux des fortes concentrations de Si biogène (*Mosseri et al., sous presse*) et présentent pour les échantillons particuliers les plus faibles rendements chimiques en Pa.

III. Résultats

Comme pour le ^{230}Th , il peut être parfois nécessaire de corriger le ^{231}Pa d'une possible contribution non authigène, en particulier lorsque la région d'étude est influencée par de forts apports lithogènes et que du ^{235}U pris dans des particules lithogènes amène, en se désintégrant, du ^{231}Pa lithogène (*Anderson et al., 1983, Walter et al., 1997, Scholten et al., 1995, 2005*). Cette correction se fait donc systématiquement, comme pour le ^{230}Th , pour la mesure de ces radionucléides dans le sédiment (*Anderson et al., 1983, Luo et Ku., 1999, Walter et al., 1997, 2001, Moran et al., 2005*) mais n'est appliquée dans le cas de l'eau de mer que lorsque, par exemple, les concentrations de ^{232}Th , traceur lithogène, sont élevées. Cette correction est en général effectuée (*Scholten et al., 1995, 2005, Moran et al., 2005*) à partir du rapport naturel d'abondance du ^{235}U par rapport au ^{238}U , défini par un rapport moyen $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0.04605$ et du rapport moyen du crustal $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th} = 0.7 \pm 0.2$ (*Anderson et al., 1990*). Ce dernier rapport du $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ de la croûte terrestre a été mesuré à plusieurs endroits et varie de $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th} = 0.7 \pm 0.1$ dans le Pacifique, à 0.6 ± 0.1 dans l'Atlantique et enfin 0.4 ± 0.1 au Sud du Front Polaire Antarctique. Le ^{231}Pa « supporté », i.e corrigé de la contribution lithogène au signal de ^{231}Pa issu de la colonne d'eau, est noté $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ et est estimé, à partir des unités en fg/kg (pour le ^{231}Pa) et pg/kg (pour le ^{232}Th), suivant l'équation suivante :

$$^{231}\text{Pa}_{\text{xs}} = \left(^{231}\text{Pa}_{\text{mesuré}} \times 0.105 \right) - \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}} \right)_{\text{naturel}} \times \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{232}\text{Th}} \right)_{\text{litho}} \times \left(^{232}\text{Th}_{\text{mesuré}} \times 0.000246 \right) \quad \text{Équation 5}$$

Les données de ^{231}Pa et $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$, dissous et particulaire, sont reportées dans le **Tableau 1** et la **Figure 3** et sont exprimées en fg/kg (avec pour équivalence $1 \text{ fg/kg} = 0.105 \text{ dpm/m}^3$) et pour le ^{232}Th ($1 \text{ pg/kg} = 0.000246 \text{ dpm/m}^3$).

Les valeurs minimales des concentrations de ^{231}Pa dissous obtenues dans la région des Kerguelen (avec $^{231}\text{Pa}_{\text{diss}} = 0.02 \text{ fg/kg}$ en A3-33, 100 m), sont en général plus faibles que la plupart des valeurs ^{231}Pa de dissous mesurées dans les différents bassins océaniques: en mer du Labrador ou l'Atlantique Sud équatorial (valeur minimale de $^{231}\text{Pa}_{\text{diss}} = 0.33 \text{ fg/kg}$, *Moran et al., 2002*), dans l'Atlantique Sud ($^{231}\text{Pa}_{\text{diss}} = 0.91 \text{ fg/kg}$ *Rutgers van der Loeff et al., 1993*), les bassins Arctiques ($^{231}\text{Pa}_{\text{diss}} = 0.4 \text{ fg/kg}$ *Scholten et al., 1995*), à l'exception des valeurs assez faibles de ^{231}Pa trouvées dans les eaux de surface par *Choi et al. (2001)* dans l'Atlantique Equatorial, avec comme valeur minimale $^{231}\text{Pa}_{\text{diss}} = 0.05 \text{ fg/kg}$. Ces faibles valeurs de ^{231}Pa dans le dissous peuvent refléter le scavenging plus efficace du ^{231}Pa par des particules riches en opale qui caractérisent le plateau de Kerguelen, en accord avec les fortes concentrations de BSi dans les particules observées lors de KEOPS par (*Mosseri et al., sous presse*). En effet, *Mosseri et al. (sous presse)* ont indiqué la présence de maxima de BSi lors des différentes visites de la station A3, notamment lors de la visite notée A3-33, avec un maximum de BSi localisé à 100 m de profondeur.

Excepté ces quelques faibles valeurs, les concentrations de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dissous obtenues pendant KEOPS sur le plateau et hors plateau sont en accord avec les concentrations mesurées par *Thomas et al. (2006)* dans le Sud-Ouest de l'Océan Indien, celles obtenues par *Choi et al. (2001)* et *Moran et al. (2002)* dans l'Atlantique Equatorial, et celles trouvées dans l'Atlantique Sud par *Rutgers van der Loeff et al. (1993)* et *Walter et al. (2001)*. Elles sont cependant plus faibles que les concentrations de ^{231}Pa dissous mesurées dans l'Océan Austral (*Scholten et al., 1995, Edmonds et al., 2004*) ou dans le Pacifique Nord-Ouest (*Nozaki et al., 1985*).

Les concentrations de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ mesurées dans les particules sur le plateau et dans les zones HNLC sont cohérentes avec les valeurs trouvées par *Moran et al. (2002)* dans la mer du Labrador et l'Atlantique Sud équatorial, elles sont en revanche, plus élevées que les valeurs trouvées au large du Panama et du Guatemala par *Anderson et al. (1983)* et plus faibles que les valeurs de ^{231}Pa particulaire de *Rutgers van der Loeff et al. (1993)* dans l'Atlantique Sud.

Les concentrations de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ des particules contribuent à plus de 35% de la concentration du $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ total à la station de plateau A3-77 et à environ 20% pour les stations HNLC, Kerfix et A11. Elles représentent en moyenne 50% des concentrations totales de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dans les 100 premiers mètres de la colonne d'eau sur et hors plateau, et en particulier en C11 où les eaux de surface présentent des concentrations très riches en $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dans les particules (75% de la concentration totale de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$). Cette proportion plus élevée de ^{231}Pa sous forme particulaire que dissoute renforce encore une fois l'hypothèse que le ^{231}Pa est plus efficacement soustrait par des particules riches en opale dans cette région.

III.1. Sur le plateau (profondeur entre 0 et 525 m)

Pour les 3 stations de plateau, A3-33, A3-77 et C1, les distributions de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dissous sont assez homogènes avec la profondeur (**Tableau 1, Figure 3**), avec une concentration moyenne de 0.23 fg/kg sur le plateau. On peut cependant noter un léger maximum lors de la visite de A3, le 23-24 janvier (A3-33) à 300 m avec une valeur de 0.33 fg/kg, suivi d'une diminution des concentrations de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dissous vers le fond et un maximum en A3-77, visite du 4-5 février, à 150 m avec 0.73 fg/kg. Sur le plateau des Kerguelen, les concentrations de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dissous vont de 0.02 fg/kg (A3-33 à 100 m) à 0.73 fg/kg (A3-77, 150 m).

Les concentrations de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dans les particules n'ont été mesuré qu'en A3-77 et présentent une distribution homogène sur toute la colonne d'eau (**Tableau 1, Figure 3**), avec une concentration moyenne de 0.16 fg/kg.

La contribution moyenne du lithogène au signal de ^{231}Pa dissous atteint 4% aux stations C1 et A3-33 pour lesquelles les concentrations de ^{232}Th sont élevées, reflétant l'influence d'apports lithogènes sur le plateau. Alors qu'à la seconde visite de A3, en A3-77, cette correction ne représente plus que 1%.

III.2. Pour les stations du large (entre 0 et 3275 m)

Les profils de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ des 4 stations du large, dans les eaux HNLC, ont été analysés. Ainsi, les concentrations de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dissous vont de 0.03 fg/kg (Kerfix, 100 m) à 2.87 fg/kg (B11, 2800 m), qui correspond à la concentration maximale obtenue en $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dissous dans la région des Kerguelen étudiée ici (**Tableau 1, Figure 3**).

Les distributions de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dissous augmentent linéairement jusqu'à 1000 m de profondeur aux 3 stations situées sur l'escarpement Est du plateau (**Figure 3**) et jusqu'au fond

pour la station Kerfix, à l'exception d'un maximum observé à 800 m de profondeur avec une valeur de 1.6 fg/kg au lieu des 0.8 fg/kg attendus par rapport au profil d'équilibre (**Figure 3**). Ce maximum de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dissous à 800 m à Kerfix est cohérent avec le maximum observé en REEs par *Zhang et al.* (*sous presse*), qui suggèrent un effet sporadique dû à la dissolution de matériel sédimenté sur la pente et remis en suspension par une tempête sous-marine.

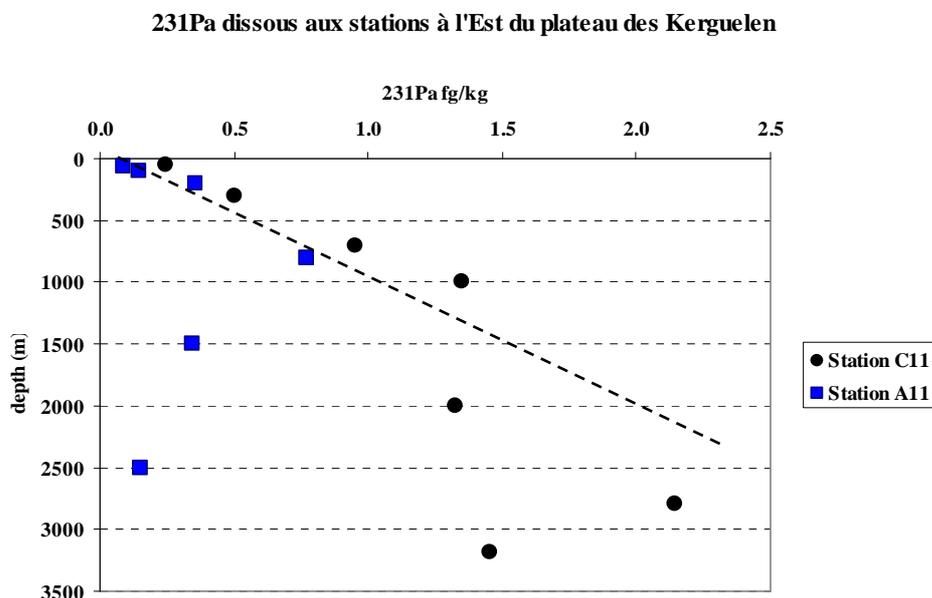


Figure 2 Distributions du $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dissous aux stations C11 et A11 sur l'escarpement Est du plateau, avec des concentrations qui augmentent linéairement avec la profondeur, jusqu'à 1000 m et qui diminuent en profondeur entre C11 et A11.

L'augmentation des concentrations de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dissous (**Figure 2**, au dessus), observée pour les stations de type océan ouvert, est cohérente avec les distributions linéaires de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ faites dans la mer du Labrador et le long de l'équateur dans l'Atlantique Sud par *Moran et al.* (2002) ou dans les bassins du Guatemala et du Panama par *Anderson et al.* (1983) ou avec les distributions de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dans la partie australe de l'Atlantique Sud par *Rutgers van der Loeff et al.* (1993).

En dessous de 1000 m, pour les stations situées sur le transect Nord-Ouest à l'Est du plateau, les profils de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dissous présentent des eaux appauvries en $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ par rapport à la distribution d'équilibre, en particulier aux stations C11 et A11 (**Figure 2**).

Au fond, en dessous de 2500 m, à la station C11, les concentrations de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dissous diminuent alors qu'elles augmentent en B11.

Les concentrations en $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ particulaire (**Figure 3**), mesurées aux stations Kerfix, A11 et C11, sont comprises entre 0.03 fg/kg (C11, 2000 m) et 0.66 fg/kg (C11, 80 m). Les profils de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dans les particules sont homogènes avec la profondeur à ces 3 stations, avec des valeurs maximales dans les eaux de surface de la station C11 (0.66 et 0.60 fg/kg) et un léger maximum observé à 800 m à la station Kerfix. Cette augmentation de la concentration de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dans les particules à Kerfix est concomitante à l'augmentation du $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ en solution. L'homogénéité des concentrations de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dans les particules est en accord avec les profils de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ particulaire obtenus par *Rutgers van der Loeff et al.* (1993) mais ne reflètent pas, comme attendu d'après le principe de scavenging réversible, l'augmentation linéaire avec la profondeur, observée dans la mer du Nord ou l'Atlantique Sud Equatorial par *Moran et al.* (2002).

Depth (m)	231Pa diss (fg/kg)		231Paxs diss (fg/kg)		% litho		Depth (m)	231Pa part (fg/kg)		231Paxs part (fg/kg)		% litho
	concentration	2 σ	concentration	2 σ				concentration	2 σ	concentration	2 σ	
Station Kerfix												
Bottom :1676m												
10/02/2005,68.435°E,50.68°S CTD 106												
0	oiso	0.29	0.01	0.29	0.01	1%						
50	21_24	-	-	-	-		pis 006	50	-0.03	0.00	-0.03	0.00
100	18_20	0.03	0.01	0.03	0.01	4%	pis 006	100	0.05	0.01	0.05	0.01 2%
200	15_17	0.14	0.01	0.13	0.01	9%	pis 006	200	0.06	0.00	0.06	0.00 0%
500	12_14	0.54	0.01	0.54	0.01	0%	pis 006	500	0.04	0.00	0.04	0.00 3%
800	9_11	1.67	0.09	1.67	0.09	0%	pis 006	800	0.10	0.01	0.10	0.01 0%
1200	6_8	1.45	0.01	1.45	0.01	0%	pis 006	1200	0.07	0.00	0.07	0.00 0%
1550	1_5	1.76	0.01	1.76	0.01	0%						
Station A3-33												
Bottom :520m												
24/01/2005,72.006°E,50.711°S CTD 33												
20	21_23	0.03	0.00	0.03	0.00	9%						
50	18_20											
100	15_17	0.03	0.00	0.02	0.00	4%						
130	13_14	0.10	0.00	0.10	0.00	2%						
200	10_12	0.06	0.00	0.06	0.00	5%						
300	7_9	0.33	0.01	0.33	0.01	1%						
400	4_6	0.19	0.01	0.18	0.01	2%						
480	1_3	0.11	0.00	0.10	0.00	6%						
Station A3-77												
Bottom :525m												
04/02/2005,72.084°E,50.657°S CTD 77												
0	oiso	0.29	0.51	0.28	0.51	1%						
20	22_24	0.24	0.15	0.24	0.15	1%						
50	19_21	0.19	0.19	0.19	0.19	1%	pis 004	50	-0.04	0.00	-0.04	0.00
100	16_18	0.18	0.17	0.18	0.17	2%						
150	13_15	0.74	0.07	0.73	0.07	1%	pis 004	150	0.23	0.01	0.23	0.01 1%
250	10_12	0.22	0.06	0.22	0.06	2%	pis 004	250	0.16	0.01	0.15	0.01 2%
350	7_9	0.15	0.06	0.15	0.06	2%	pis 004	350	0.10	0.01	0.09	0.01 4%
400	4_6	-0.07	0.45	-0.07	0.45							
450	1_3	0.41	0.06	0.41	0.06	1%						

Tableau 1 Concentrations du ^{231}Pa et $^{231}\text{Paxs}$ dissous et particulaire, exprimées en fg/kg (avec 1 fg/kg=0.105 dpm/m³) pour les stations KEOPS et les erreurs correspondent à des erreurs 2 σ issues d'une propagation d'erreur sur toute la procédure analytique. La colonne % litho correspond au pourcentage de correction de la fraction lithogène au signal de ^{231}Pa . Remarque : les valeurs négatives des concentrations de ^{231}Pa de ce tableau ne sont pas prise en compte dans notre étude car elles sont en dehors de la gamme des concentrations possibles pour des échantillons naturels.

Depth (m)		231Pa diss (fg/kg)		231Paxs diss (fg/kg)		% litho		Depth (m)	231Pa part (fg/kg)		231Paxs part (fg/kg)		% litho
		concentration	2 σ	concentration	2 σ				concentration	2 σ			
Station A11													
Bottom :2600m													
21/01/2005,74.007°E,49.013°S CTD 12-13													
60	x	0.09	0.00	0.09	0.00	3%							
100	5_7	0.14	0.00	0.14	0.00	4%							
200	22_24	0.35	0.01	0.33	0.01	6%	pis 001	200	0.08	0.00	0.08	0.00	1%
500	x						pis 001	300	0.08	0.00	0.08	0.00	1%
800	7_9	0.77	0.01	0.76	0.01	1%	pis 001	700	0.11	0.00	0.11	0.00	1%
1500	4_6	0.34	0.01	0.34	0.01	1%	pis 001	1500	0.10	0.00	0.10	0.00	1%
2500	1_3	0.15	0.00	0.15	0.00	3%							
Station B11													
Bottom :3275m													
29/01/2005,76.98°E,50.52°S CTD 51													
0	oiso	2.03	0.24	2.02	0.24	0%							
50	22_24	0.60	0.08	0.60	0.08	0%							
150	19_21	0.47	0.06	0.47	0.06	0%							
300	16_18	0.79	0.05	0.79	0.05	0%							
700	13_15	1.74	0.10	1.74	0.10	0%							
1000	10_12	1.96	0.08	1.96	0.08	0%							
2000	7_9	2.82	0.11	2.82	0.11	0%							
2800	4_6	2.88	0.11	2.87	0.11	0%							
3146	1_3	1.91	0.09	1.90	0.09	0%							
Station C11													
Bottom :3250m													
28/01/2005,77.965°E,51.66°S CTD 47													
0	oiso	-	-	-	-								
50	22_24	0.23	0.15	0.22	0.15	4%	pis 002	80	0.66	0.03	0.664	0.03	0%
300	16_18	0.50	0.07	0.50	0.07	0%	pis 002	200	0.60	0.03	0.597	0.03	0%
700	13_15	0.95	0.05	0.95	0.05	0%	pis 002	700	0.05	0.00	0.046	0.00	1%
1000	10_12	1.35	0.27	1.34	0.27	1%							
2000	7_9	1.33	0.27	1.32	0.27	0%	pis 002	2000	0.00	0.00	0.003	0.00	7%
2800	4_6	2.15	0.09	2.14	0.09	0%							
3180	1_3	1.46	0.07	1.44	0.07	1%	pis 002	3200	0.00	0.01	-0.004	0.01	

Suite Tableau 1 Concentrations du ^{231}Pa et $^{231}\text{Paxs}$ dissous et particulaire, exprimées en fg/kg (avec 1 fg/kg = 0.105 dpm/m³) pour les stations KEOPS et les erreurs correspondent à des erreurs 2 σ issues d'une propagation d'erreur sur toute la procédure analytique.

Depth (m)		231Pa diss (fg/kg)	2σ	231Paxs diss (fg/kg)	2σ	% litho	Depth (m)	231Pa part (fg/kg)	231Paxs part (fg/kg)	% litho
		concentration		concentration				concentration	2σ	
Station C1										
Bottom :150m										
08/02/2005,73.883°E,53.186°S CTD 100										
0	oiso	0.28	0.28	0.28	0.28	2%				
30	18_20	0.28	0.06	0.27	0.06	5%				
50	13_15	0.18	0.07	0.16	0.07	10%				
100	6_8	0.27	0.07	0.27	0.07	3%				
130	1_3	0.39	0.05	0.39	0.05	2%				

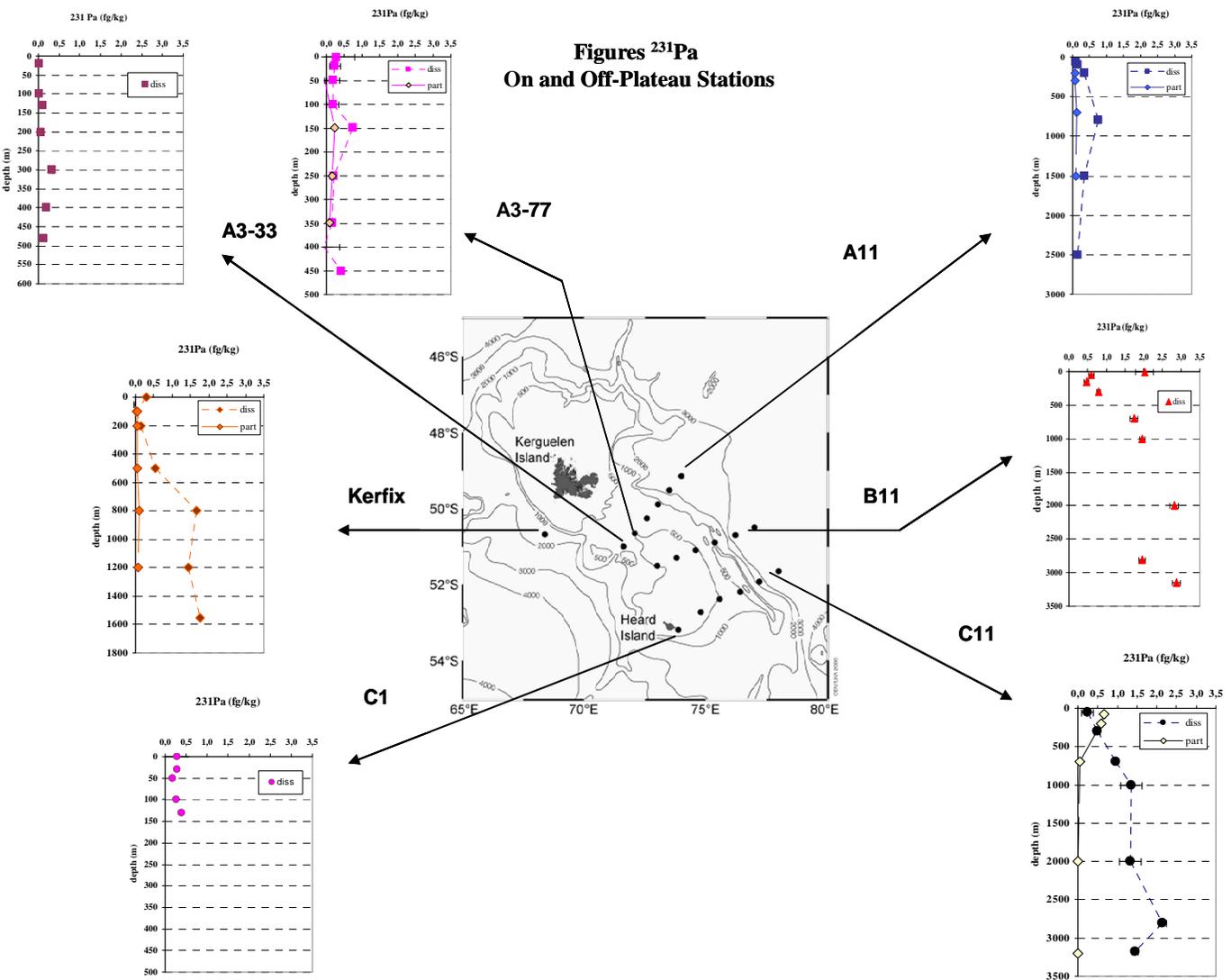


Figure 3 Distributions du $^{231}\text{Pa}_{\text{diss}}$ et particulaire en fg/kg sur le plateau et hors plateau, avec les barres d'erreur correspondant aux erreurs 2 σ .

IV. Discussion

IV.1. Etude du rapport $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}/^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dans le sillage des Kerguelen

La différence de temps de résidence dans l'eau de mer entre le ^{230}Th et le ^{231}Pa , ainsi que la composition et le flux des particules influencent fortement la valeur du rapport de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}/^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ en solution, dans les particules mais surtout dans le sédiment. Même si nous ne disposons encore ni des données de sédiments, ni de celles des pièges à particules, les distributions ^{230}Th et de ^{231}Pa dissous et particulaires et leur rapport dans la colonne d'eau peuvent néanmoins fournir des informations permettant de mieux comprendre la composition des particules dans la colonne d'eau, la re-suspension depuis le sédiment susceptible d'affecter les eaux de fond du plateau et de mieux définir le « boundary scavenging » observé le long de la pente du plateau.

Bien que représentant de forts contrastes de bloom et non bloom entre le plateau et la zone HNLC, la zone d'étude est localisée dans l'Océan Austral au sud du Front Polaire, avec une station un peu plus au Nord que les autres, la station A11 à 74.007°E et 49.013°S et des stations regroupées ensuite entre 50.657°S (Kerfix) et 51.66°S (C11). *De Master et al., (1981), Rutgers van der Loeff et al., (1993), Walter et al., (1997)* ont montré que l'opale dominait principalement dans les sédiments des régions de l'Océan Austral, au Sud du Front Polaire. Ceci nous permet d'augurer que la composition des sédiments dans cette région va peu varier avec la latitude.

Les rapports de production $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}/^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ des stations du plateau ou du large et leur déviation par rapport à la valeur de production de 0.093 sont reportées sur la **Figure 4**. Ces rapports en dissous et dans les particules sont représentés en fonction de la profondeur sur la **Figure 9**.

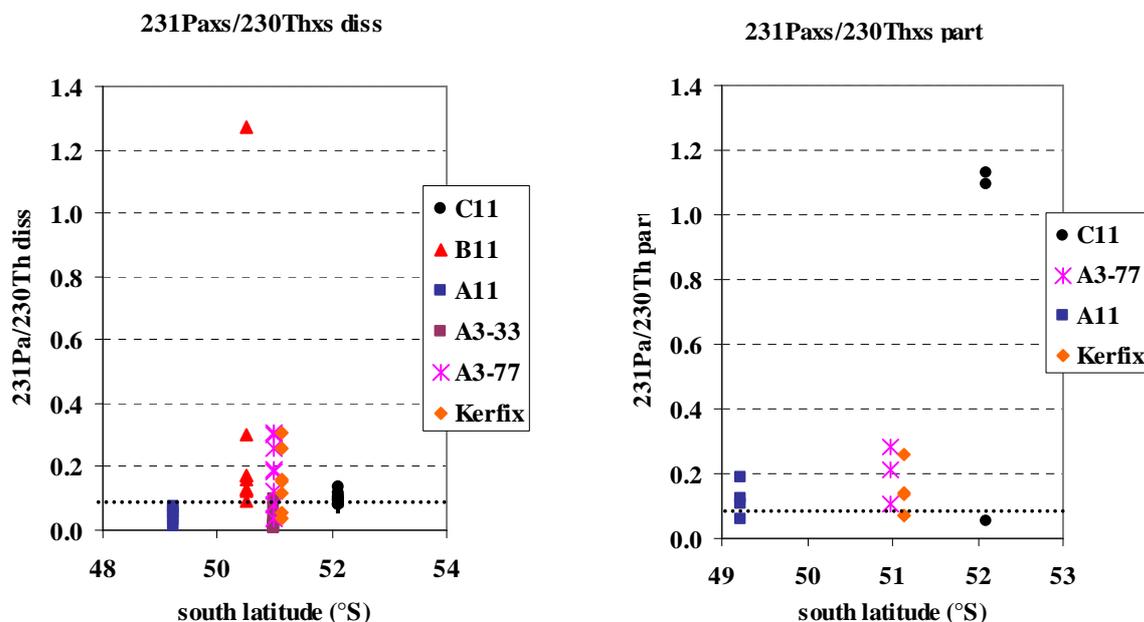


Figure 4 Représentations des rapports $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}/^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous (a) et particulaire (b) en fonction de la latitude sur toute la colonne d'eau aux différentes stations KEOPS. Le rapport de production initial, égal à 0.093, est représenté par la ligne pointillée noire.

La **Figure 4a** montre que les rapports de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}/^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous ne varient effectivement pas avec la latitude et les valeurs des rapports sont assez regroupées autour de la valeur de production initiale, excepté la valeur en surface à la station B11. Dans les particules, ces mêmes rapports montrent une légère tendance à augmenter avec la latitude, quoique surtout caractérisée par une dispersion plus importante, en particulier à la station C11 (**Figure 4b**, très fortes valeurs en surface). Ces rapports $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}/^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ particulaires supérieurs à 0.093 sont cohérents avec les fortes concentrations de BSi observées par *Mosseri et al.* (*sous presse*), qui soustrairait préférentiellement le ^{231}Pa .

Cette étude de la silice biogène pendant la campagne KEOPS, menée par *Mosseri et al.* (*sous presse*), a été brièvement abordée dans la *Partie 1, section II.3.d* du Chapitre I. *Mosseri et al.* ont montré que les principales caractéristiques de la station A3 concernant les concentrations de BSi étaient : 1) des valeurs de BSi très élevées au début de la campagne avec un maximum de $21 \mu\text{mol.L}^{-1}$ à 125 m (le 19/01/05) et 2) le déclin du bloom visible par la diminution des concentrations de BSi, qui restent toutefois élevées avec des concentrations moyennes entre 5 et $7 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Ces auteurs ont aussi souligné que la position du maximum de BSi était assez profonde à chaque visite (~ 125 m).

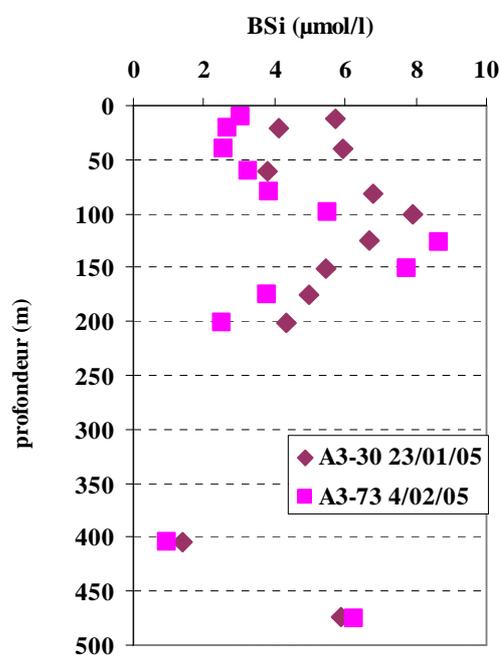


Figure 5 Variation temporelle des concentrations de silice biogène (en $\mu\text{mol.L}^{-1}$) entre les deux visites de la station A3 (*Mosseri et al.*, *sous presse*). A noter que les prélèvements de BSi (n°CTD 30 au lieu de 33 et 73 au lieu de 77) n'ont pas été réalisés exactement simultanément à ceux des isotopes.

a) Les stations du plateau

Au cours de la campagne KEOPS, la station A3 a été échantillonnée deux fois pour le $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ et le $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ avec dix jours d'intervalle entre les deux visites. La première visite pour ces radionucléides (A3-33, 23-24 janvier) a été réalisée alors que le bloom était encore bien marqué dans cette partie du plateau. En revanche, 10 jours plus tard, lors de la seconde visite (A3-77, 4-5 février), le bloom était en période d'extinction, soulignant la diminution progressive de l'activité biologique dans les eaux de surface.

Aux 3 stations de plateau analysées, les distributions de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dissous sont homogènes avec la profondeur et la gamme de concentrations de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dissous, entre les

stations C1 et A3-77, est similaire. En revanche, entre les stations A3-33 et A3-77, les concentrations de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dissous moyennées sur toute la colonne d'eau sont deux fois plus élevées lors de la seconde visite (de 0.12 fg/kg à 0.30 fg/kg).

A la différence du $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ qui augmente entre les deux visites en A3, la concentration de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous moyennée sur toute la colonne d'eau est presque deux fois plus élevée lors de la visite en A3-33 (4.5 fg/kg) qu'en A3-77 (2.4 fg/kg).

Par conséquent, sur la **Figure 9**, le rapport $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}/^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous en A3-33 est inférieur (presque 3 fois plus faible) au rapport de production initial (0.093) sur presque toute la colonne d'eau. Au contraire, en A3-77, le $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}/^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous est 2 à 3 fois plus élevé que le rapport de production initial dans les 150 premiers mètres de la colonne d'eau et proche de 0.093 dans les couches plus profondes, à l'exception du fond où ce rapport redevient supérieur à 0.093.

Dans les particules de A3-77, on observe une diminution avec la profondeur du rapport $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}/^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$, qui est principalement liée à la diminution de la concentration de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ des particules, puisque le profil de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ particulaire est assez homogène tout au long de la colonne d'eau.

En outre, la relation entre le ^{231}Pa dissous et la silice biogène (BSi ou opale) des particules évolue entre ces deux visites séparées de 10 jours. On sait que le ^{231}Pa présente une adsorption préférentielle pour la silice (*Nozaki et al., 1985, Chase et al., 2002, Scholten et al., 2005*) et on trouvera ainsi une plus grande proportion de ^{231}Pa dans des particules riches en BSi. De ce fait, on s'attend à une distribution anti-corrélée entre le ^{231}Pa dissous et la BSi des particules, comme observée à la station A3-33 (**Figure 6a**). Au contraire, à la station A3-77 (**Figure 6b**), le ^{231}Pa dissous et la BSi sont corrélés (avec $R^2=0.76$), ce qui suggèrerait que plus les concentrations en BSi augmentent, plus on trouve du ^{231}Pa en solution. Cette dernière observation, qui semble aller à l'encontre de l'adsorption du ^{231}Pa généralement observée, pourrait refléter une intensification du processus de re-minéralisation entre les deux visites en A3, menant à la dissolution d'une partie de la BSi et à la remise en solution du ^{231}Pa dans la couche mélangée de surface, lequel Pa n'aurait pas eu le temps ou « l'opportunité » d'être soustrait à nouveau.

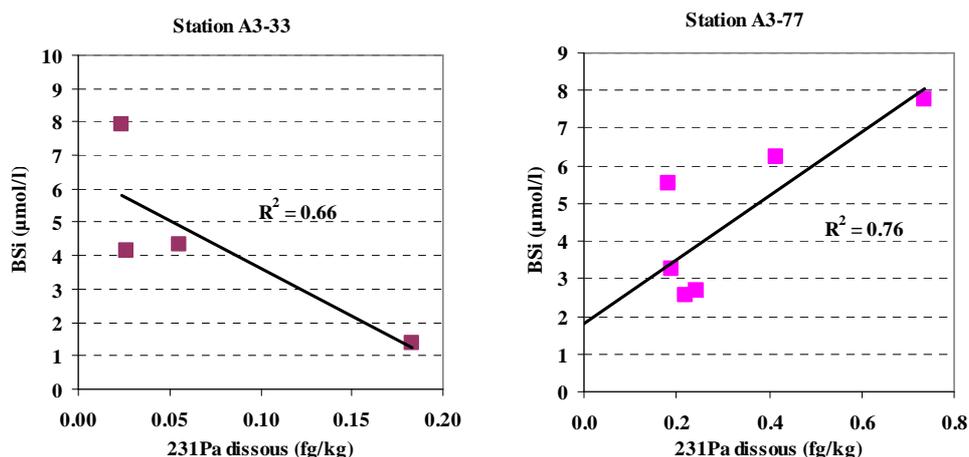


Figure 6 Etude de la relation entre les concentrations en ^{231}Pa dissous (fg/kg) et la silice biogène (en $\mu\text{mol.L}^{-1}$) aux stations A3-33 (23-24/01/05) (a) et A3-77 (4-5/02/05) (b).

Cette hypothèse impliquant une re-minéralisation accrue entre les deux visites en A3 est cohérente avec les données de Ba en excès dans les particules (noté Ba_{xs}) de *Jacquet et al.* (*sous presse*). En effet, entre A3-33 et A3-77, ces auteurs ont remarqué une augmentation du

Ba_{xs} d'un facteur ~ 8 , avec des concentrations de Ba_{xs} dans les 125 premiers mètres de 578 pM (en A3-32, 24/01/05) à 4125 pM (en A3-73, 3/02/05). Le Ba_{xs} est un traceur efficace de la re-minéralisation puisque dans la zone mésopélagique (125-450 m), le Ba_{xs} est associé à des « micro-cristaux » de barytine (BaSO_4), qui sont libérés par la désintégration des agrégats ou des pelotes fécales au sein desquels la barytine aurait précipité (Dehairs *et al.*, 1980). Cette re-minéralisation mésopélagique, induite par l'activité bactérienne, désagrègerait ces agrégats libérant ainsi les micro cristaux de barytine (Dehairs *et al.*, 1997). Cette « libération » du Ba_{xs} en petites particules de barytine lors de l'« explosion » des agrégats peut donc être considérée comme un indicateur de l'efficacité de re-minéralisation.

Il semble donc qu'à la station de plateau A3, pour laquelle une forte re-minéralisation dans les eaux de surface (au dessus de 125 m) est observée (Jacquet *et al.*, *sous presse*, Obernosterer *et al.*, *sous presse*), des agrégats dégradés par les bactéries aient libéré du Ba_{xs} en grande quantité lors de la deuxième visite à cette station. Dans ce cas, il est fort probable que simultanément à la libération de la barytine (et du Ba_{xs}) des agrégats, de la BSi ait été en partie dissoute (Bidle *et al.*, 1999, Ragueneau *et al.*, 2005) et avec elle, le ^{231}Pa adsorbé sur les particules (Figure 7). Ainsi, la désagrégation entraînerait la libération de BSi, ce qui est en accord avec les observations de Mosseri *et al.* (*sous presse*) et par conséquent permettrait la remise en solution du ^{231}Pa ainsi dégagé de l'agrégat.

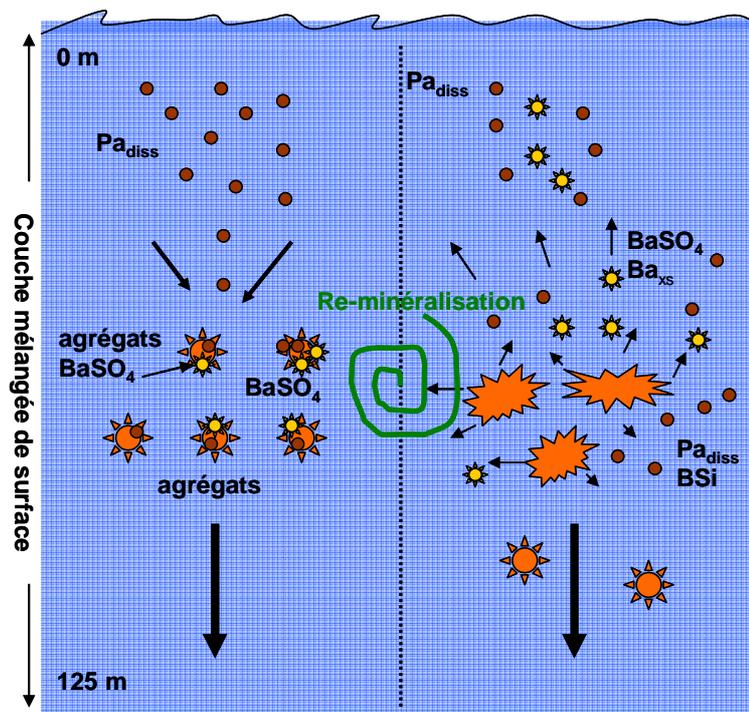


Figure 7 Schéma représentant les processus imaginés sur le plateau des Kerguelen : à gauche, piégeage de la barytine (BaSO_4 , en jaune), de la BSi et du Pa dissous (en marron) dans les agrégats (orange) et à droite, dégradation par les bactéries de ces agrégats (re-minéralisation), qui permet de relâcher de plus petites particules avec le Ba_{xs} , la BSi et permettrait aussi que le ^{231}Pa se désorbe et passe en solution.

b) Les stations du large

i. Kerfix

Cette station du large à l'Ouest du plateau des Kerguelen est représentative des stations de type océan ouvert avec des augmentations linéaires avec la profondeur des concentrations de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ (**Figure 3**) et de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous jusqu'au fond (1550 m).

Cependant, le profil de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ dans les particules n'augmente pas linéairement avec la profondeur (**Figure 3**), comme attendu en fonction de l'**Equation 2** du modèle de scavenging réversible. De fait, les profils de ^{231}Pa dans les particules publiés dans la littérature montrent assez fréquemment des distributions variables avec la profondeur, qui peuvent même être homogènes sur toute la colonne d'eau, en accord avec nos observations (*Rutgers van der Loeff et al., 1993, Scholten et al., 1995*). Il semble donc que le « scavenging réversible » qui caractérise correctement le comportement du Th dans l'océan soit moins clair pour le Pa que pour le Th. Par conséquent, la plupart des auteurs appliquent les équations du modèle de scavenging réversible au ^{230}Th seulement, pour lequel les distributions en dissous et particulaire seront plus contraintes par le scavenging réversible (*Rutgers van der Loeff et al., 1993, Scholten et al., 1995*).

Il est à noter qu'à cette station - contrairement au $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dont la distribution est parfaitement linéaire jusqu'au fond de la colonne d'eau - la linéarité du $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ est perturbée à 800 m de profondeur avec un léger maximum observé en dissous mais aussi dans les particules. Ce maximum est aussi observé en REEs par *Zhang et al. (sous presse)* qui ont attribué cet enrichissement en REEs à de la dissolution de matière déposée sur le talus, probablement advectée sous forme de néphéloïde, depuis la pente du plateau des Kerguelen. Cette hypothèse serait cohérente avec notre observation, puisque ce maximum n'est observé que pour le $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ et les REEs, éléments dont les temps de résidence dans la masse d'eau sont plus longs que celui du Th, ce qui permettrait à ce signal de « pulse » de rester plus longtemps détectable pour ces traceurs que pour le Th.

ii. Les stations sur l'escarpement à l'Est du plateau

Pour les stations de type « océan ouvert », le rapport de production $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}/^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous (**Figure 9**) moyenné sur toute la colonne d'eau est supérieur ou égal au rapport de production aux stations C11 et B11 à l'Est du plateau, comme à la station Kerfix. Avec des valeurs de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}/^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ très élevées dans les eaux de surface de B11, où le $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}/^{230}\text{Th}_{\text{xs}}=1.27\pm 0.23$ à 0 m, ce qui est presque deux fois plus élevé que les valeurs observées dans le Sud-Ouest de l'Océan Indien (*Thomas et al., 2006*) ou l'Atlantique Sud et Equatorial (*Moran et al., 2002*). De forts rapports $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}/^{230}\text{Th}_{\text{xs}}=0.3$ sont aussi observés en B11 à 50 m.

A ces mêmes stations, les rapports $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}/^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dans les particules sont supérieurs au rapport de production avec des valeurs élevées à la station C11 où $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}/^{230}\text{Th}_{\text{xs}}= 1.13\pm 0.12$. Ce résultat est cohérent avec les observations de *Mosseri et al. (sous presse)* qui soulignent de fortes concentrations de BSi (de 3 à 5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) dans les particules entre 0 et 100 m de profondeur, sur lesquelles le ^{231}Pa est susceptible de s'adsorber, générant ainsi les forts rapports $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}/^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ observés dans les particules.

A la station A11, le rapport $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}/^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous est très inférieur à 0.093 sur toute la colonne d'eau, avec une valeur moyenne d'environ 0.048. Ces faibles rapports dans le dissous sont en accord avec les fortes valeurs du $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}/^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ observées dans les particules à la même station, avec une valeur moyenne de 0.14 dans les 700 premiers mètres. Ces

observations suggèrent qu'à cette station le « boundary scavenging » est très intense et efficace, avec une adsorption préférentielle du ^{231}Pa sur les particules.

Dans le Chapitre II, *Partie 3*, nous avons montré que les masses d'eau profondes circulant, entre 1000 m et 2600 m de profondeur, étaient identiques à ces 3 stations (C11, B11 et A11). Par conséquent, cet appauvrissement en $^{231}\text{Pa}_{\text{XS}}$ dissous, concomitant à celui observé pour le $^{230}\text{Th}_{\text{XS}}$ (**Figure 8**) ne peut résulter d'une ventilation des eaux profondes le long de l'escarpement Est du plateau. Pour le $^{230}\text{Th}_{\text{XS}}$, il a donc été supposé que cette diminution des concentrations avec la profondeur, pouvait être assimilée à une intensification du scavenging le long du transect Nord-Ouest, entre les stations C11 et A11. Nous avons quantifié ce « scavenging » à l'aide d'un modèle « 1D » incluant l'advection des masses d'eau profondes entre les stations C11 et A11, et notre hypothèse majeure à l'issue de ces calculs est que cette intensification du scavenging résulterait de la présence d'une couche néphéloïde ou de re-suspension depuis le sédiment déposé sur la pente du plateau.

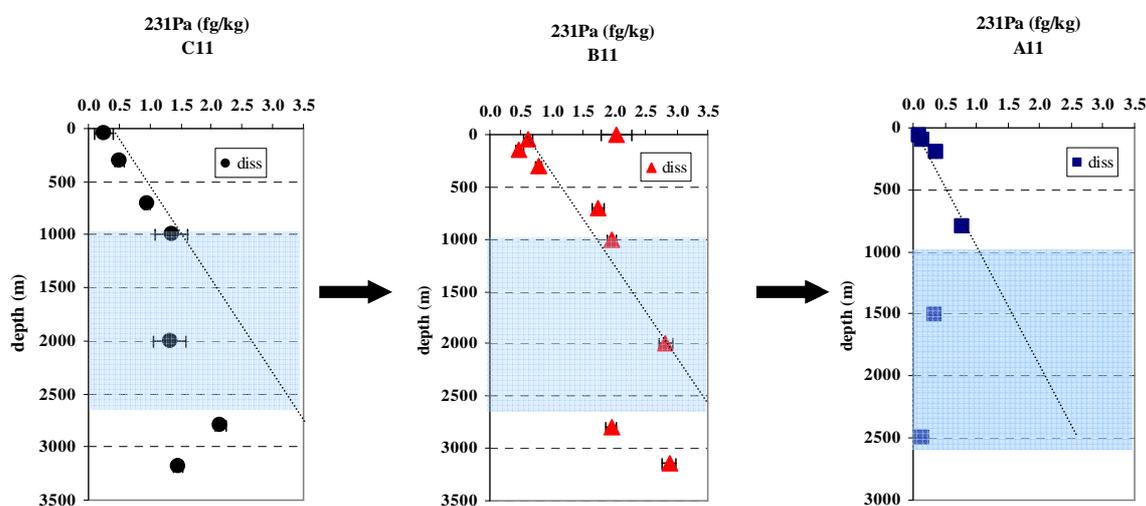


Figure 8 Distributions de $^{231}\text{Pa}_{\text{XS}}$ dissous le long de l'escarpement Est du plateau entre C11, B11 et A11.

La **Figure 8** souligne l'intensification du scavenging dans les eaux profondes entre C11 et A11 avec une diminution des concentrations de $^{231}\text{Pa}_{\text{XS}}$ dissous estimée à $65 \pm 27\%$ sur les 510 km qui séparent ces deux stations, légèrement plus prononcée que celle estimée pour le Th ($50 \pm 10\%$).

Ainsi, les données de $^{231}\text{Pa}_{\text{XS}}$ confirment l'hypothèse de « boundary scavenging » formulée pour le $^{230}\text{Th}_{\text{XS}}$ et soulignent qu'une soustraction préférentielle du $^{231}\text{Pa}_{\text{XS}}$ a probablement lieu lors de ce processus commun aux deux traceurs. L'étude de ces données, ainsi que du facteur de fractionnement $F_{\text{Pa}/\text{Th}}$ avec d'autres éléments Fe, Mn, Al, Si... devrait nous permettre de mieux comprendre la nature de ce « boundary scavenging » et peut-être des particules chutant au fond de la colonne d'eau.

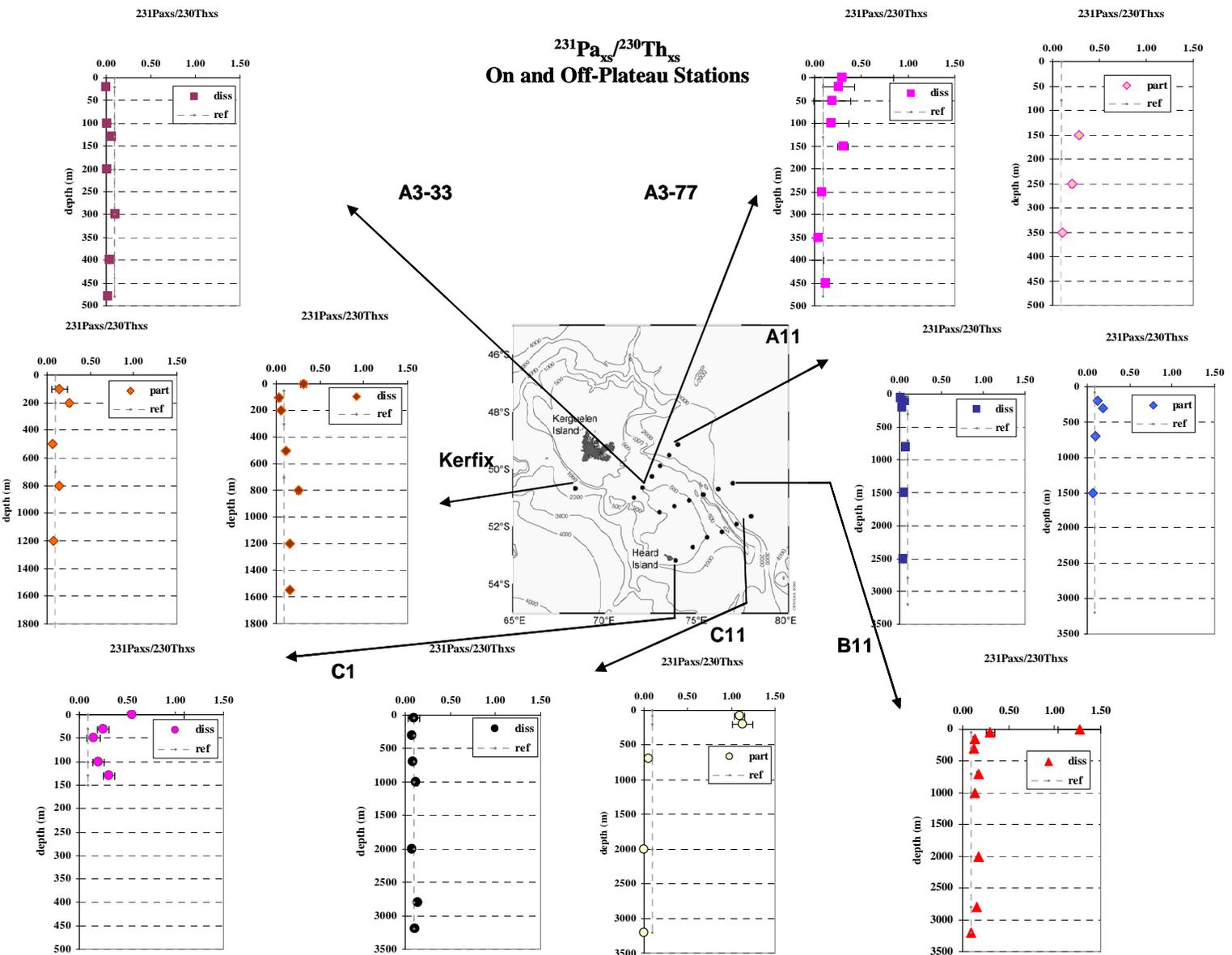


Figure 9 Distributions des rapports $^{231}\text{Pa}_{\text{XS}}/^{230}\text{Th}_{\text{XS}}$ dissous et particulaire, aux stations sur le plateau ou au large. La valeur initiale du rapport de production, égale à 0.093 (sans perturbation du système) est représentée en pointillés gris sur chaque graphique.

IV.2. Etude de l'effet de la composition des particules sur les rapports $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$

La composition des particules peut influencer fortement les rapports $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ dans la colonne d'eau, en privilégiant l'adsorption sur les particules d'un des deux radionucléides et ainsi affecter le processus de « boundary scavenging ». En comparant les données de ^{231}Pa et de ^{230}Th , leurs coefficients de partitions, notés respectivement K_{Pa} et K_{Th} (avec $K=C_p/C_d$) et le facteur $F_{\text{Th/Pa}}$ avec des éléments majeurs constituant les particules (Mn, Sr, Al, Si, Fe...), nous pouvons mettre en avant des relations entre la composition des particules à proximité des Kerguelen et son influence sur la dynamique des particules dans cette région (Moran *et al.*, 2002, Scholten *et al.*, 2005).

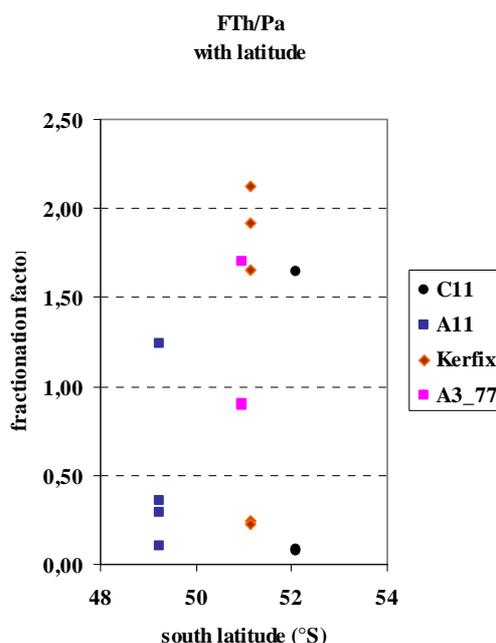


Figure 10 Variations avec la latitude du facteur de fractionnement entre le ^{231}Pa et le ^{230}Th , $F_{\text{Th/Pa}}$, dans la région des Kerguelen et entre la surface et 1500 m pour la station A11 et 1200 m à Kerfix, 700 m à C11 et 350 m à A3-77.

Ainsi, les $F_{\text{Th/Pa}}$ obtenus dans la région des Kerguelen et représentés en fonction de la latitude (**Figure 10**) varient essentiellement entre 0,07 et 2,1 et sont donc en accord avec la forte présence d'opale dans les sédiments de cette région, soulignée par Walter *et al.* (1997).

De même, il est intéressant de noter (**Figure 11**) que pour les stations où les concentrations de BSi sont élevées, on observe de très faibles valeurs de $F_{\text{Th/Pa}}$, en particulier dans les eaux de surface de C11. La valeur du facteur de $F_{\text{Th/Pa}}$ à ces stations reflète donc très bien les fortes teneurs d'opale dans les particules et l'adsorption préférentielle du Pa.

A l'inverse, on observe une augmentation du $F_{\text{Th/Pa}}$ avec la profondeur ou près du fond (**Figure 11**). Cette augmentation des facteurs de fractionnement près du fond de la colonne d'eau et à la station Kerfix, pour laquelle les $F_{\text{Th/Pa}}$ sont aussi légèrement plus élevés, peut soit indiquer une plus grande contribution du matériel lithogène dans la colonne d'eau, ce qui serait en accord avec les fortes concentrations de ^{232}Th , traceur lithogène, à ces mêmes profondeurs (Luo *et al.*, 1999), soit refléter la progressive dissolution de BSi avec la profondeur, ce qui serait cohérent avec l'augmentation de la silice dissoute $\text{Si}(\text{OH})_4$ avec la profondeur (cf. Figure 6, Chapitre I, Partie I, Mosseri *et al.*, sous presse). L'étude du coefficient d'absorption du K_{Pa} , correspondant à l'affinité du ^{231}Pa vis-à-vis de certains types

de particules, comparée aux teneurs de BSi (**Figure 12**), aux stations Kerfix et C11, montre une bonne corrélation entre le K_{Pa} et la BSi à ces deux stations. Cette observation soutient donc l'hypothèse que l'augmentation du facteur de fractionnement $F_{\text{Th/Pa}}$ avec la profondeur est essentiellement liée au cycle et à la dissolution de la silice (ou de l'opale).

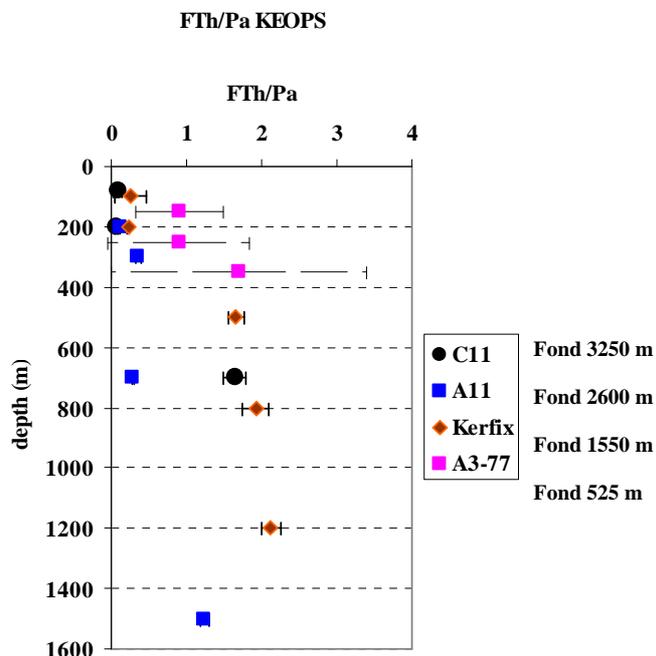


Figure 11 Représentation du facteur de fractionnement $F_{\text{Th/Pa}}$ en fonction de la profondeur aux différentes stations sur le plateau (A3-77) et hors plateau (Kerfix, A11 et C11). Les barres d'erreur associées au facteur de fractionnement sont reportées sur la figure. Les grandes barres d'erreur du $F_{\text{Th/Pa}}$ à la station A3-77 sont liées aux fortes erreurs associées au rapport $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ du dissous.

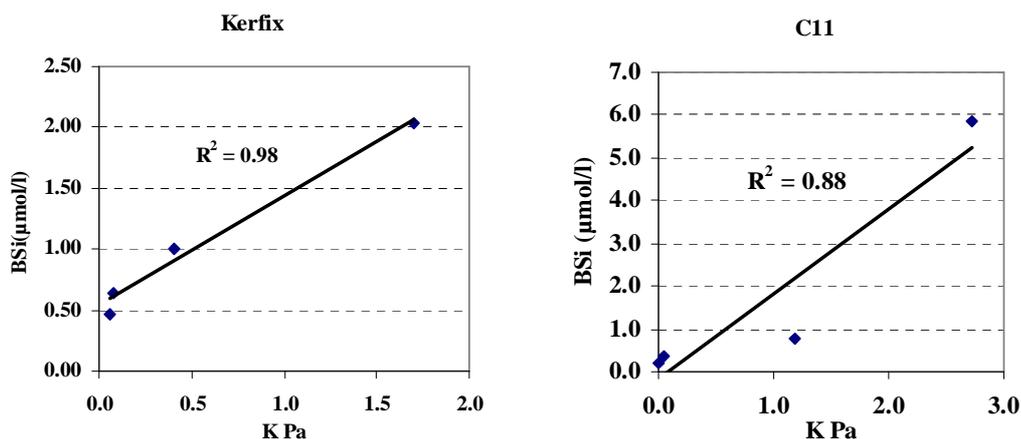


Figure 12 Comparaison des coefficients de partition du ^{231}Pa ($K=C_p/C_d$) avec la BSi ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) aux stations Kerfix (entre 0 et 800 m) et C11 (entre 0 et 2000 m).

V. Conclusion

L'étude du couple $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ en solution et dans les particules dans le sillage des Kerguelen est cohérente avec la présence de sédiments mais aussi de particules siliceuses dans la région australe au Sud du Front Polaire.

L'étude des profils de dissous de $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ et de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ et de leurs rapports a mis en évidence une variabilité temporelle dans le scavenging du ^{231}Pa à la station A3. En effet, cette station, échantillonnée deux fois en l'espace d'un dizaine de jours, est soumise à une forte activité bactérienne dans la couche de surface mélangée (entre 0 et 125 m), dans laquelle des maxima de BSi et de Ba_{xs} ont aussi été observés (*Mosseri et al., sous presse, Jacquet et al., sous presse*). Ainsi, afin d'expliquer les variabilités de la concentration de ^{231}Pa et de son scavenging à la station A3, nous faisons l'hypothèse qu'à cette station il y a de la dégradation par les bactéries d'agrégats contenant des micro-cristaux de barytine (BaSO_4) (*Dehairs et al., 1997*), de la BSi (*Mosseri et al., sous presse, Bidle et al., 1999*) et du ^{231}Pa , qui serait par conséquent remis en solution, une fois libérés de l'agrégat.

De plus, le long de l'escarpement Est du plateau des Kerguelen, entre les stations C11 et A11, l'étude du couple $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ a permis de confirmer l'hypothèse du « boundary scavenging », émise au départ à partir de l'étude des isotopes du Th. En effet, entre ces deux stations du large, une diminution de $50\pm 10\%$ et de $65\pm 27\%$ du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ et du $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}$ respectivement, souligne le scavenging intense le long de ce transect Nord-Ouest, lors duquel le ^{231}Pa semble être soustrait préférentiellement, par adsorption sur les particules siliceuses comme en atteste la valeur du facteur de fractionnement.

Enfin, la très forte corrélation entre les coefficients de partition du ^{231}Pa et les concentrations de BSi renforce l'idée de la forte affinité du ^{231}Pa pour l'opale et donc confirme les $F_{\text{Th/Pa}}$ et les processus de scavenging observés dans la région des Kerguelen.

Pour conclure, à partir des seuls profils de ^{231}Pa et ^{230}Th dissous et particulaires, les principaux processus qui contrôlent la dynamique des particules ont été abordés et mieux contraints (boundary scavenging, influence de la composition des particules sur le scavenging). Cependant, d'autres informations complémentaires devraient être apportées par l'étude des sédiments et des pièges à particules dans le sillage des Kerguelen. Cette étude n'a pour l'instant pu être réalisée suite à des délais dans l'échantillonnage des sédiments et des pièges à particules, mais constitue une des prochaines étapes dans l'étude du couple $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ pour le projet KEOPS.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusions

Les objectifs de cette thèse étaient, sur le plan analytique 1) d'acquérir les méthodes de mesure du ^{230}Th dans l'océan tels que développés par M. Roy-Barman et L. Coppola, et si nécessaire de les affiner 2) de développer les outils analytiques nécessaires à l'analyse du ^{231}Pa sur les mêmes échantillons et 3) par le biais de ce développement, de contribuer à la mise au point d'un protocole commun pour extraire les différents traceurs géochimiques étudiés dans l'équipe, en particulier dans le contexte de la mise en place du programme GEOTRACES. Les objectifs scientifiques reliés à ce travail de développement étaient d'étudier et quantifier les processus entre la matière dissoute et les particules dans le sillage des Kerguelen à l'aide des radionucléides ^{230}Th et ^{231}Pa , objectif important du programme KEOPS⁴ (PI : S. Blain).

Dans ce but, les concentrations de ^{232}Th , ^{230}Th et ^{231}Pa de plus d'une centaine d'échantillons d'eau de mer et des particules issus de la campagne KEOPS (Marion-Dufresne, 19/01/05-13/02/05) ont été mesurées. Cette première étape analytique m'a conduite à mettre en place un protocole de mesure du ^{231}Pa par spectrométrie de masse à multi-collection et torche à plasma afin d'analyser les faibles concentrations (10^{-15} g/g) de ce radionucléide dans l'eau de mer. La stratégie d'utilisation des échantillons KEOPS (plusieurs traceurs extraits du même échantillon) a aussi nécessité la mise au point d'un protocole de séparation par chromatographie ionique, en collaboration avec l'équipe de Géochimie Marine (LEGOS) et Jean Riotte (LMTG) en ce qui concerne les extractions du Nd, Th, du Pa et de l'U. Ce travail fait l'objet d'un article dont je suis co-auteur (*Jeandel et al.*, Chapitre II *Partie 2*).

La complexité des processus hydrologiques, biogéochimiques et du comportement de ces radionucléides dans l'eau de mer a aussi donné lieu à une importante recherche bibliographique afin d'avoir d'une part, une vision plus globale de l'ensemble des processus mis en jeu dans cette étude et, d'autre part, de mieux comprendre le comportement océanique de ces deux traceurs et par là même, les processus qui contrôlent la dynamique des particules dans cette région subantarctique indienne de l'Océan Austral.

Les données de ^{232}Th , ^{230}Th et ^{231}Pa obtenues ont été ensuite interprétées en regard de l'hydrologie mais aussi des processus biogéochimiques inhérents à la région de forte productivité du plateau des Kerguelen et aux eaux HNLC de cette région de l'Océan Austral.

Dans un premier temps, l'étude des isotopes du thorium sur le plateau des Kerguelen ou dans les eaux HNLC environnantes a permis de quantifier les processus d'échanges entre la matière dissoute et particulaire, avec l'estimation de coefficients d'adsorption, de désorption et de partition, et des vitesses de chute des particules au sein de la colonne d'eau.

Assez paradoxalement, l'étude des vitesses de chute des particules a montré des vitesses de chute plus faibles sur le plateau des Kerguelen, pourtant au cœur de la zone de bloom, que celles des stations HNLC du large. Ce résultat s'expliquerait par le fait que le modèle « classique » de scavenging utilisé pour estimer les vitesses de chute des particules néglige l'advection et la diffusion. Ceci signifie que, dans le cas de KEOPS, il ne tient pas compte de l'advection de masses d'eau sur le plateau, qui peuvent pourtant perturber l'équilibre entre la production *in-situ* du Th dans la colonne d'eau et son scavenging par les particules. Afin de vérifier les effets de l'advection latérale de masses d'eau sur les profils de Th dans les eaux du plateau, un modèle à deux dimensions proposant la simulation du scavenging incluant l'advection de masses d'eau venant du large vers le plateau, a été proposé. Le résultat montre que, pour compenser cette advection par une soustraction de Th et

⁴ KEOPS Project site web : www.obs-vlfr.fr/proof/vt/op/ec/keops/keo.htm

Conclusions et perspectives

obtenir les mêmes profils, il faut imaginer des vitesses de chute de particules plus grandes que celle simulée dans le modèle 1D. Cette simulation a donc révélé que l'advection latérale de masses d'eau ne pouvait être négligée dans notre cas d'étude. Il apparaît donc nécessaire lors de l'étude des échanges côte-large d'intégrer les processus d'advection dans les modèles de scavenging réversible du Th. L'ensemble de ces données de thorium obtenues dans ce travail ainsi que les calculs réalisés viennent compléter les bases de données des paramètres utiles à la modélisation des processus particuliers.

En profondeur, l'utilisation d'un modèle de scavenging tenant compte de l'advection latérale et intégrant les données de Th le long de l'escarpement Est du plateau a mis en évidence un fort processus de « boundary scavenging » le long de la pente du plateau, sous l'effet d'une couche néphéloïde ou de la re-suspension depuis les sédiments.

Ce processus de « boundary scavenging » a par la suite été confirmé par l'étude du ^{231}Pa et des rapports $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$, dont les valeurs suggèrent un scavenging préférentiel du ^{231}Pa lors de ce processus, du fait de la présence d'opale (ou BSi) dans les sédiments et particules environnantes. En effet, la comparaison de ces rapports, mais aussi des facteurs de fractionnement $F_{\text{Th/Pa}}$ et des coefficients de partition du ^{231}Pa avec les concentrations en BSi ont souligné la forte affinité du ^{231}Pa pour la BSi, type de particule particulièrement abondant sur le plateau des Kerguelen.

A la station située au cœur du plateau (A3), et visitée plusieurs fois pendant la campagne, l'étude de la variabilité temporelle de la relation entre BSi et les rapports de $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ dans le dissous et les particules a mis en évidence des processus biogéochimiques liés à la forte activité bactérienne des eaux de surface du plateau. En effet, les variations temporelles observées des distributions de BSi, de Ba_{xs} (traceur de re-minéralisation) et du ^{231}Pa , suggèrent que l'activité bactérienne entre le 23 janvier et le 4 février 2005 s'était accentuée et que cette intensification de la re-minéralisation avait conduit à la dégradation d'agrégats et la remise en solution du Ba_{xs} , de la BSi et du ^{231}Pa « piégés » au sein de ces agrégats.

Les distributions linéaires des deux radionucléides ^{230}Th et ^{231}Pa à la station Kerfix, située à l'Ouest « en amont » du plateau, ont confirmé que cette station était une station type de l'océan ouvert (du large), peu soumise à des perturbations advectives et caractérisée par une vitesse de chute des particules de 800 m/an. Cependant, l'analyse du ^{232}Th (traceur lithogène) et du ^{231}Pa suggère que cette station peut être soumise de façon sporadique aux influences du plateau, en particulier le long de la pente confirmant l'hypothèse émise par Zhang *et al.* (*sous presse*) à partir des données de Terres Rares.

Pour conclure, ce travail montre l'intérêt d'utiliser des radionucléides tels que le ^{230}Th et le ^{231}Pa dans l'étude des processus d'échanges entre le dissous et les particules mais aussi pour faire le lien avec d'autres processus biogéochimiques. Par conséquent, cette thèse ne s'arrête pas seulement à l'étude de ces deux radionucléides mais elle retrace aussi d'autres processus biogéochimiques qui dépendent de ces échanges dissous/particulaires ou les contrôlent : la re-minéralisation (activité bactérienne) des eaux du plateau, la précipitation de la barytine (BaSO_4) avec les agrégats, la présence de BSi en suspension, les différences d'échanges entre côte et large, et renforcent de ce fait les résultats observés pour d'autres traceurs (Terres Rares, Nd, Ra...).

Perspectives

Conclusions et perspectives

Comme le souligne l'étude des vitesses de chute des particules dans la région des Kerguelen, les modèles de scavenging réversibles permettant de quantifier la dynamique des particules dans la colonne d'eau doivent être mieux définis et évoluer en tenant compte des spécificités dynamiques des différentes régions étudiées (interactions côte-large, océan ouvert, zones de productivité).

De plus, notre étude des processus d'échanges dissous/particulaire est essentiellement basée sur le principe de scavenging réversible et les mouvements d'advection latérale. Pourtant, bien que négligée dans notre étude, l'influence des transports verticaux liés aux effets des ondes internes et de la diffusivité verticale devraient aussi être pris en compte dans une étude plus rigoureuse du cycle de ces deux traceurs ^{230}Th et ^{231}Pa .

P1- Notre étude de la dynamique des particules se limite ici, du fait de l'échantillonnage, à l'étude des petites particules de la colonne d'eau. Cependant, une analyse de la taille des particules (grosses et petites particules, colloïdes) sur un spectre plus large ainsi que les quantités de Th et de Pa qu'elles contiennent serait intéressante afin de définir le rôle des différentes fractions particulaires dans les processus biogéochimiques. Même si décalé dans le temps par rapport au reste des collectes d'échantillons, le retour récent des pièges mouillés pendant KEOPS permet d'espérer l'analyse de quelques échantillons au moins pour aborder cette question.

P2- Une autre perspective serait d'étudier la distribution du Th dans la fraction colloïdale, en échantillonnant mieux celle-ci lors de campagnes ultérieures. En effet dans le cadre du projet KEOPS, l'étude du fer sous différentes phases (dissous, particulaire, total) a mis en évidence la possible influence des phases colloïdales dans le transport du fer sur le plateau ; l'étude du Th sous forme colloïdale apporterait probablement des informations sur les différents processus affectant les colloïdes et donc le fer. Si l'importance de la fraction de la taille des particules a déjà été soulignée dans de nombreuses études concernant le ^{234}Th et le ^{14}C (Guo et Santschi, 1997) et en dépit de premières études sur le rôle des colloïdes avec d'autres isotopes (avec des plus longs temps de résidence) tels que le ^{230}Th (Roy-Barman et al., 2002), ces études tardent à se développer, en partie du fait des techniques de filtration (ultra-filtration) très lourdes et contraignantes.

Une telle étude serait cependant une étape essentielle vers une meilleure compréhension du cycle des éléments traces dans l'océan et par delà, du devenir du Carbone (DOC et POC) au sein de la colonne d'eau, puisqu'il a été montré que les colloïdes organiques représentaient une part non négligeable du stock de carbone organique dans l'océan par rapport au POC (Guo et Santschi, 1997).

P3- La variabilité temporelle des distributions des deux radionucléides à la station A3, seule station plusieurs fois échantillonnée pour ces traceurs, rappelle que dans une zone caractérisée par une forte variabilité physique (marées, ondes internes) et biologique (bloom), une étude de la dynamique réelle des processus nécessite un échantillonnage qui permet d'estimer les termes de non-stationnarité et de transports latéraux et verticaux. Ainsi, entre les deux visites en A3, les distributions des deux traceurs ont varié d'un facteur 2, soulignant la nécessité de réaliser des séries temporelles, peut-être plus particulièrement dans des régions soumises à une forte saisonnalité, telles que le plateau des Kerguelen.

P4- l'utilisation du ^{230}Th et du ^{231}Pa , couplée à d'autres traceurs (Nd, Ra, Ba,...), comme cela fut le cas avec l'approche « multi-traceurs » dans le cadre du projet KEOPS, a

Conclusions et perspectives

permis d'obtenir une description plus complète des différents processus d'échanges entre dissous et particules, côte et large et leur lien avec l'activité biologique.

La prochaine étude de tous ces éléments et en particulier du ^{230}Th et du ^{231}Pa dans d'autres réservoirs, i.e dans les pièges à particules et les sédiments échantillonnés durant KEOPS, devrait permettre :

- par l'étude du ^{230}Th et du ^{231}Pa dans les sédiments, de mieux définir et quantifier le le scavenging sur le plateau et le boundary scavenging observé à l'Est du plateau, reflétant probablement l'influence et le rôle de l'opale dans la soustraction du ^{231}Pa .
- par l'étude des variations entre le rapport $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ des sédiments et le rapport de production de 0.093, de déterminer si des apports de matière ont eu lieu au sein de la colonne d'eau et au fond près du sédiment, d'estimer des taux d'export et aussi de mieux comprendre les processus affectant les masses d'eau profondes.
- du fait de la forte abondance de silice biogène dans les sédiments de la région KEOPS, le rapport $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ ne devrait pas pouvoir être utilisé comme traceur de la paléoproduktivité. En revanche, la comparaison du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ des sédiments à celles des pièges à particules devrait permettre de calibrer ces pièges à particules.

De plus, les études, menées par d'autres géochimistes, sur la composition isotopique du Nd dans le dissous et les particules - permettant de déterminer l'origine des particules et de contraindre les échanges entre la côte et le large - et les isotopes courts du Ra - pour les estimations, à l'échelle de quelques jours, des temps de transport depuis le sédiment - viendront compléter bientôt ces premiers travaux.

BIBLIOGRAPHIE

Conclusions et perspectives

Références

Bibliographie

Anderson R.F, Fleer A.P. (1982). Determination of natural actinides and plutonium in marine particulate material. *Analytical Chemistry*, **54**, 1142-1147.

Anderson R.F., Bacon M.P., Brewer P.G. (1983). Removal of ^{230}Th and ^{231}Pa from open ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, **62**, 7-23.

Anderson R.F., Bacon M.P., Brewer P.G. (1983). Removal of ^{230}Th and ^{231}Pa at ocean margins. *Earth and Planetary Science Letters*, **66**, 73-90.

Anderson R.F., Lao Y., Broecker W.S., Trumbore S.E., Hofmann H.J., Wolfi W. (1990). Boundary scavenging in the Pacific Ocean: a comparison of ^{10}Be and ^{231}Pa . *Earth and Planetary Science Letters*, **96**, 287-304.

Anderson R.F., Fleischer M.Q., Biscaye P.E., Kumar N., Dittrich B., Kubik P., Suter M. (1993). Anomalous boundary scavenging in the Middle Atlantic Bight: evidence from ^{230}Th , ^{231}Pa , ^{10}Be and ^{210}Pb . *Deep-Sea Research II*, **41**, 537-561.

Andersson P.S, Wasserburg G.J., Chen J.H., Papanastassiou D.A., Ingri J. (1995). ^{238}U - ^{234}U and ^{232}Th - ^{230}Th in the Baltic Sea and river water. *Earth and Planetary Science Letters*, **130**, 217-234.

Armand L.K., Crosta X., Quéguiner B., Mosseri J. and Garcia N. Late summer diatom biomass and community structure on and offshore the Kerguelen plateau. *Deep-Sea Research II*, in press.

Bacon, M.P., Spencer, D.W., Brewer, P.G. (1976). $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ and $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ disequilibria in seawater and suspended particulate matter. *Earth Planetary Science Letters*, **32**, 277-296.

Bacon M.P., Anderson R.F. (1982). Distribution of thorium isotopes between dissolved and particulate forms in the deep sea. *Journal of Geophysical Research*, **87**, 2045-2056.

Banner J.L, Wasserburg G.J., Chen J.H., Moore C.H. (1990). ^{234}U - ^{238}U - ^{230}Th - ^{232}Th systematics in saline groundwaters from central Missouri. *Earth and Planetary Science Letters*, **101**, 296-312.

Bertram C.J., Elderfield H. (1993). The geochemical balance of the rare earth elements and neodymium isotopes in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 1957-1986.

Bidle K.D., Azam F. (1999). Accelerated dissolution of diatom silica by marine bacterial assemblages. *Nature*, **397**, 508-512.

Blain S., Tréguer P., Belviso S., Bucciarelli E. (2001). A biogeochemical study of the island mass effect in the context of the iron hypothesis: Kerguelen Islands, Southern Ocean. *Deep-Sea Research I*, **48**, 163-187.

Blain, S., Quéguiner, B., Armand, L., Belviso, S., Bombled, B., Bopp, L., Bowie, A., Brunet, C., Brussaard, C., Carlotti, F., Christaki, U., Corbière, A., Durand, I., Ebersbach, F., Fuda, J.-

Références

L., Garcia, N., Gerringa, L., Griffiths, B., Guigue, C., Guillerm, C., Jacquet, S., Jeandel, C., Laan, P., Lefèvre, D., Lo Monaco, C., Malits, A., Mosseri, J., Obernosterer, I., Park, Y.-H., Picheral, M., Pondaven, P., Remeny, T., Sandroni, V., Sarthou, G., Savoye, N., Scouarnec, L., Souhaut, M., Thuiller, D., Timmermans, K., Trull, T., Uitz, J., van-Beek, P., Veldhuis, M., Vincent, D., Viollier, E., Vong, L., Wagener, T., 2007. Effect of natural iron fertilisation on carbon sequestration in the Southern Ocean. *Nature* **446**, 1070-1074.

Blain S., Sarthou G., Laan P. Distribution of dissolved iron during the natural iron fertilisation experiment KEOPS (Kerguelen Island, Southern Ocean). *Deep-Sea Research II*, in press.

Boyd, P.W., Watson, A.J., Law, C.S., Abraham, E.R., Trull, T., Murdoch, R. et al. (2000). A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization. *Nature*, **407**, 695–702.

Boyd P.W. (2002). The role of iron in the biogeochemistry of the Southern Ocean and equatorial Pacific: a comparison of in-situ iron enrichments. *Deep-Sea Research II*, **49**, 1803-1821.

Boyd P. W., Jickells T., Law C. S., Blain S., Boyle E. A., Buesseler K. O., Coale K. H., Cullen J. J., W. de Baar H. J., Follows M., Harvey, M. Lancelot C. , Levasseur M., Owens N. P. J., Pollard R., Rivkin R. B., Sarmiento J., Schoemann V., Smetacek V., Takeda S., Tsuda A., Turner S., Watson A. J. (2007). Mesoscale iron enrichment experiments 1993–2005: Synthesis and future directions. *Science*, **315**, 612–617.

Broecker, W. S. and Peng, T.-H. (1982). Tracers in the Sea. *Lamont-Doherty Geological Observatory, Palisades, N.Y.*

Bucciarelli E., Blain S., Tréguer P. (2001). Iron and manganese in the wake of the Kerguelen Islands (Southern Ocean). *Marine Chemistry*, **73**, 21-36.

Buesseler K.O. (2004). The effects of iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean. *Science*, **304**, 414-417.

Carlson C.A., Bates N.R., Hansell D.A., Steinberg D.K. (2001). Carbon Cycle. *Encyclopedia of Ocean Sciences*, Edited by Steele J.H., Turekian K.K. and Thorpe S.A. *Academic Press*, Vol. 1, A-C, 390-400.

Charrassin J.-B., Park Y.-H., Le Maho Y., Bost C.-A., 2004. Fine resolution 3D temperature fields off Kerguelen from instrumented penguins. *Deep-Sea Research I*, **51**, 2091-2103.

Chase Z., Anderson R.F. (2004). Comment on “On the importance of opal, carbonate, and lithogenic clays in scavenging and fractionating ^{230}Th , ^{231}Pa and ^{10}Be in the ocean” by Luo and T.L. Ku. *Earth and Planetary Science Letters*, **220**, 213-222.

Chase Z., Anderson R.F., Fleisher M.Q., Kubik P.W. (2002). The influence of particle composition and particle flux on scavenging of Th, Pa and Be in the ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, **204**, 215-229.

Chen J.H., Lawrence R.E., Wasserburg G.J. (1986). ^{238}U , ^{234}U and ^{232}Th in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, **80**, 241-251.

Références

Choi M.S., Francois R., Sims K., Bacon M.P., Brown-Leger S., Fler A.P., Ball L., Schneider D., Pichat S. (2001). Rapid determination of ^{230}Th and ^{231}Pa in seawater by desolvated micro-nebulization Inductively Coupled Plasma magnetic sector mass spectrometry. *Marine Chemistry*, **76**, 99-112.

Clegg, S.L., Bacon, M., Whitfield, M., (1991). Application of a generalized scavenging model to thorium isotope and particle data at equatorial and high-latitude sites. *Journal of Geophysical Research*, **96** (C11), 20655–20670.

Coppola L., Roy-Barman M., Mulsow S., Povinec P., Jeandel C. (2006). Thorium isotopes as tracers of particles dynamics and deep water circulation in the Indian sector of the Southern Ocean (ANTARES IV). *Marine Chemistry*, **100**, 299-313.

Dandonneau Y. et Jeandel C. (2002). Le Cycle océanique du carbone : la machine thermodynamique et la jungle biologique. *La Jaune et la Rouge (revue mensuelle X-Environnement)*, mai, 11-16.

de Baar H., (2005). Synthesis of iron fertilization experiments: From the Iron Age in the Age of Enlightenment. *Journal of Geophysical Research*, **110**, doi:10.1029/2004JC002601 .

de Baar H.J.W., De Jong J. T.M., Bakker D. C.E. (1995). Importance of iron for plankton blooms and carbon dioxide drawdown in the Southern Ocean. *Nature*, **373**, 412-415.

Dehairs F., Goeyens L., Stoobants N., Bernard P., Goyet C., Poisson A., Chesselet R. (1990). On suspended barite and the oxygen minimum in the Southern Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, **4**, 85-102.

Dehairs F., Shopova D., Ober S., Veth C., Goeyens L. (1997). Particulate barium stocks and oxygen consumption in the Southern Ocean mesopelagic water column during spring and early summer: relationship with export production. *Deep-Sea Research II*, **44**, 497-516.

DeMaster D. (1981). The supply and accumulation of silica in the marine environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 1715-1732.

Dezileau L., Bareille G., Reyss J-L. (2003). The $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ ratio as a proxy for past changes in opal fluxes in the Indian sector of the Southern Ocean. *Marine Chemistry*, **81**, 105-117.

Ebersbach F., Trull T.W. Sinking particle properties from polyacrylamide gels during KEOPS: controls on carbon export in an area of persistent natural iron inputs in the Southern Ocean. *Limnology and Oceanography*, in press.

Edmonds H.N., Moran S.B., Cheng H., Edwards R.L. (2004). ^{230}Th and ^{231}Pa in the Arctic Ocean: implications for particle fluxes and basin-scale Th/Pa fractionation. *Earth and Planetary Science Letters*, **227**, 155-167.

Fleisher M.Q., Anderson R.F. (2003). Assessing the collection efficiency of Ross Sea sediment traps using ^{230}Th and ^{231}Pa . *Deep-Sea Research II*, **50**, 693-712.

Références

François R., Bacon M.P., Altabet M.A. (1993). Glacial/interglacial changes in sediment rain rate in the SW Indian Sector of subantarctic waters as recorded by ^{230}Th and ^{231}Pa , U and $\delta^{15}\text{N}$. *Paleoceanography*, **8**, 611-629.

Frew R.D., Hutchind D.A., Nodder S., Sanudo-Wilhelmy S., Tovar-Sanchez A., Leblanc K., Hare C.E., Boyd P.W. (2006). Particulate iron dynamics during FeCycle in subantarctic waters southeast of New Zealand. *Global Biogeochemical Cycles*, **20**, doi: 10.1029 / 2005GB002558.

Geibert W., Usbeck R. (2004). Adsorption of thorium and protactinium onto different particle types: experimental findings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **7**, 1489-1501.

German C.R., Elderfield H. (1990). Rare earth elements in the NW Indian Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 1929-1940.

Gervais F., Riebesell U., Gorbunov M.Y. (2002). Changes in primary productivity and chlorophyll a in response to iron fertilization in the Southern Polar Frontal Zone. *Limnology and Oceanography*, **47**, 1324-1335.

Ghaleb B., Pons-Branchu E., Deschamps P. (2004). Improved method for radium extraction from environmental samples and its analysis by thermal ionization mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **19**, 906-910.

Guo L., Chen M., Gueguen C. (2002). Control of Pa/Th ratio by particulate chemical composition in the ocean. *Geophysical Research Letters*, **29**, 20, 1961-1963.

Guo L., Santschi P.H., Baskaran M. (1997). Interactions of thorium isotopes with colloidal organic matter in oceanic environments. *Colloids and Surfaces*, **120**, 255-271.

Guo L., Santschi P.H., Baskaran M., Zindler A. (1995). Distribution of dissolved and particulate ^{230}Th and ^{232}Th in seawater from the Gulf of Mexico and off Cape Hatteras as measured by SIMS. *Earth and Planetary Science Letters*, **133**, 117-128.

Henderson G.M., Heinze C., Anderson R.F., Winguth A. M.E. (1999). Global distribution of the ^{230}Th flux to ocean sediments constrained by GCM modelling. *Deep-Sea Research I*, **46**, 1861-1893.

Huh C.A., Bacon M.P. (1985). Thorium-232 in the eastern Caribbean Sea. *Nature*, **316**, 718-721.

Huh C.A., Beasley T.M. (1987). Profiles of dissolved and particulate thorium isotopes in the water column of coastal Southern California. *Earth and Planetary Science Letters*, **85**, 1-10.

IPCC Fourth Assessment, Working Group I, Chapter 5. 16/06/07.

Jacquet S.H.M., Cardinal D., Savoye N., Obernosterer I., Christaki U., Monnin C. and Dehairs F. Mesopelagic organic carbon remineralization in the Kerguelen Plateau region tracked by biogenic particulate Ba. *Deep-Sea Research II*, in press.

Références

- Jeandel C., Thouron D., Fieux M. (1998). Concentrations and isotopic composition of neodymium in the eastern Indian Ocean and Indonesian straits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 2597-2607.
- Jickells T.D. (2005). Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate. *Science*, **308**, 67-71.
- Joos F., Sarmiento J-L. and Siegenthaler U. (1991). Estimates of the effect of Southern Ocean iron fertilization on atmospheric CO₂ concentrations. *Nature*, **3498**, 772-775.
- Kadko D. (1983). A multitracer approach to the study of erosion in the northeast equatorial Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, **63**, 13-33.
- Krishnaswami S., Lal D., Somayajulu B.L.K., Weiss R.F., Craig H. (1976). Large-volume in-situ filtration of deep waters: mineralogical and radioisotope studies. *Earth and Planetary Science Letters*, **32**, 420-429.
- Kumar N., Anderson R.F., Motlock R.A., Froelich P.N., Kubik P., Dittrich-Hannen B. and Suter M. (1995). Increased biological productivity and export production in the glacial Southern Ocean. *Nature*, **378**, 675-680.
- Kumar N., Gwiazda R., Anderson R.F., Froelich P.N. (1993). ²³¹Pa/²³⁰Th ratios in sediments as proxy for past changes in Southern Ocean productivity. *Nature*, **362**, 45-47.
- La Rosa J.J., Burnett W., Lee S.H., Levy I., Gastaud J., Povinec P.P. (2001). Separation of actinides, cesium and strontium from marine samples using extraction chromatography and sorbents. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **248**, 765-770.
- Lao Y., Anderson R.F., Broecker W.S. (1992). Boundary scavenging and deep-sea sediment dating: constraints from excess ²³⁰Th and ²³¹Pa. *Paleoceanography*, **7**, 783-798.
- Lao Y., Anderson R.F., Broecker W.S., Trumbore S.E., Hofmann H.J., Wolfli W. (1992). Transport and burial rates of ¹⁰Be and ²³¹Pa in the Pacific Ocean during the Holocene Period. *Earth and Planetary Science Letters*, **113**, 173-189.
- Lee S.H., Gastaud J., La Rosa J.J., Long Wee Kwong L., Povinec P.P., Wyse E., Fifield L.K., Hausladen P.A., Di Tada L.M., Santos G.M. (2001). Analysis of plutonium isotopes in marine samples by radiometric, ICP-MS and AMS techniques. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **248**, 757-764.
- Luo S., Ku T-L., Kusabe M. (1995). Tracing particle cycling in the upper ocean with ²³⁰Th and ²²⁸Th: An investigation in the Equatorial Pacific along 140°W. *Deep-Sea Research II*, **42**, 805-829.
- Luo S., Ku T-L. (1999). Oceanic ²³¹Pa/²³⁰Th ratio influenced by particle composition and remineralization. *Earth and Planetary Science Letters*, **167**, 183-195.
- Luo S., Ku T-L. (2004). On the importance of opal, carbonate, and lithogenic clays in scavenging and fractionating ²³⁰Th, ²³¹Pa and ¹⁰Be in the ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, **220**, 201-211.

Références

- Luo S., Ku T-L. (2004). Reply to Comment on “On the importance of opal, carbonate, and lithogenic clays in scavenging and fractionating ^{230}Th , ^{231}Pa and ^{10}Be in the ocean”. *Earth and Planetary Science Letters*, **220**, 223-229.
- Mangini A., Key R.M. (1983). A ^{230}Th profile in the Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, **62**, 377-384.
- Marchal O., François R., Scholten J. Contribution of ^{230}Th measurements to the estimation of the abyssal circulation. *Deep-Sea Research I*, **54**, 557-885.
- Marchal O., François R., Stocker T.F., Joos F. (2000). Ocean thermohaline circulation and sedimentary $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ ratio. *Paleoceanography*, **15**, 625-641.
- Marinov I., Gnanadesikan A., Toggweiler J.R., Sarmiento J.L. (2006). The Southern Ocean biogeochemical divide. *Nature*, **441**, 964-967.
- Martin J.H. (1990). Glacial-interglacial CO_2 change: the iron hypothesis. *Paleoceanography*, **5**, 1-13.
- McCartney M.S., Donohue K.A. A deep cyclonic gyre in the Australian-Antarctic Basin. *Progress in Oceanography*, *sous presse*.
- Mongin M., Molina E., Trull T.W. Seasonality and scale of the Kerguelen plateau phytoplankton bloom: a remote sensing and modeling analysis of the influence of natural iron fertilization in the Southern Ocean. *Deep-Sea Research II*, *in press*.
- Moran S.B., Charette M.A., Hoff J.A. (1997). Distribution of ^{230}Th in the Labrador Sea and its relation to ventilation. *Earth and Planetary Science Letters*, **150**, 151-160.
- Moran S.B., Shen C-C., Edmonds H.N., Weinstein S.E., Smith J.N., Edwards R.L. (2002). Dissolved and particulate ^{231}Pa and ^{230}Th in the Atlantic Ocean: constraints on intermediate/deep water age, boundary scavenging and $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ fractionation. *Earth and Planetary Science Letters*, **203**, 999-1014.
- Moran S.B., Shen C-C., R.L. Edwards, Edmonds H.N., Scholetn J.C., Smith J.N., Ku T-L. (2005). ^{231}Pa and ^{230}Th in surface sediments of Arctic Ocean: implications for $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ fractionation, boundary scavenging, and advective export. *Earth and Planetary Science Letters*, **234**, 235-248.
- Mosseri J., Quéguiner B., Armand L., Cornet-Barthaux V. Impact of iron on silicon utilization by diatoms in the Southern Ocean: a case study of the Si/N cycle decoupling in a naturally iron-enriched area. *Deep-Sea Research II*, *in press*.
- Nozaki Y., Horibe Y. (1981). The water column distributions of thorium isotopes in the western North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, **54**, 203-216.
- Nozaki Y., Nakanishi T. (1985). ^{231}Pa and ^{230}Th profiles in the open ocean water column. *Deep-Sea Research*, **32**, 1209-1220.

Références

Nozaki Y., Yang H-S (1987). Scavenging of Thorium in the Ocean. *Journal of Geophysical Research*, **92**, C1, 772-778.

Obernosterer I., Christaki U., Lefèvre D., Catala P., Van Wambeke F. and Lebaron P. Rapid remineralization of organic carbon produced during a phytoplankton bloom induced by natural iron fertilization. *Deep-Sea Research II*, *in press*.

Okubo A., Obata H., Gamo T., Minami H., Yamada M. (2007). Scavenging of ^{230}Th in the Sulu Sea. *Deep-Sea Research II*, **54**, 50-59.

Orsi A.H., Whitworth III T., W.D. Nowlin Jr (1995). On the meridional extent and fronts of the Antarctic Circumpolar Current. *Deep-Sea Research I*, **42**, 641-673.

Park Y.-H., Roquet F., Fuda J.L., Durand I. Circulation over and around the Kerguelen Plateau. *Deep-Sea Research II*, *a*, *in press*.

Petit J. R., Jouzel J., Raynaud D., Barkov N. I., Barnola J.-M., Basile I., Bender M., Chappellaz J., Davis M., Delaygue G., Delmotte M., Kotlyakov V. M., Legrand M., Lipenkov V. Y., Lorius C., Pépin L., Ritz C., Saltzman E. and Stievenard M. (1999). Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, **399**, 429-436.

Pichat S., Sims K.W.W., François R., McManus J.F., Brown-Leger S., Albarède F. (2004). Lower export production during glacial periods in the equatorial Pacific derived from $(^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th})_{\text{xs}, 0}$ measurements in deep-sea sediments. *Paleoceanography*, **19**, doi: 10.1029/2003PA000994.

Pichat S. (2001). Variations du rapport $(^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th})_{\text{xs}, 0}$ et de la composition isotopique du zinc dans des sédiments de l'océan Pacifique équatorial au Quaternaire. Implications pour la productivité biologique et relations avec la thermocline. *Ph.D. thesis, Ecole Normale Supérieure de Lyon, Laboratoire des Sciences de la Terre*.

Pickett D.A., Murrell M.T., Williams R.S. (1994). Determination of femtogram quantities of protactinium in geologic samples by Thermal Ionization Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, **66**, 1044-1049.

Piegras D.J., Wasserburg G.J. (1987). Rare earth element transport in the western North Atlantic inferred from isotopic observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 1257-1271.

Pollard R.T., Lucas M.I., Read J.F. (2002). Physical controls on biogeochemical zonation in the Southern Ocean. *Deep-Sea Research II*, **49**, 16, 1-17.

Pollard (2004). <http://www.noc.soton.ac.uk/obe/PROJECTS/crozet/outreach/index.php>

Povinec P.P., La Rosa J.J., Lee S.H., Mulrow S., Osvath I., Wyse E. (2001). Recent developments in radiometric and mass spectrometry methods for marine radioactivity measurements. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **248**, 713-718.

Références

Ragueneau O. *Habilitation à Diriger les Recherches. Université de Bretagne Occidentale*. 14 Septembre 2005.

Regelous M., Turner S.P., Elliott T.R., Rostami K., Hawkesworth C.J. (2004). Measurements of femtogram quantities of protactinium in silicate rock samples by multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, **54**, 1142-1147.

Reyss J-L., Schmidt S., Legeleux F., Bonté P. (1995). Large, low background well-type detectors for measurements of environmental radioactivity. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **357**, 391-397.

Robinson L, Belshaw N.S., Henderson G.M. (2004). U and Th concentrations and isotope ratios in modern carbonates and waters from the Bahamas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 1777-1789.

Roy-Barman M., Chen J.H., Wasserburg G.J. (1996). ^{230}Th - ^{232}Th systematics in the central Pacific Ocean: The sources and the fates of Thorium. *Earth and Planetary Science Letters*, **139**, 351-363.

Roy-Barman M., Coppola L., Souhaut M. (2002). Thorium isotopes in the Western Mediterranean Sea: insight into the marine particle dynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, **196**, 161-174.

Roy-Barman M., Jeandel C., Souhaut M., Rutgers van der Loeff M.M., Voege I., Leblond N., Freyrier R. (2005). The influence of particle composition on thorium scavenging in the NE Atlantic ocean (POMME experiment). *Earth and Planetary Science Letters*, **240**, 681-693.

Rutgers van der Loeff M.M., Berger G.W. (1993). Scavenging of ^{230}Th and ^{231}Pa near the Antarctic Polar Front in the South Atlantic. *Deep-Sea Research I*, **40**, 339-357.

Rutgers van der Loeff M.M. (1994). ^{228}Ra and ^{228}Th in the Weddell Sea. *The polar oceans and their role in shaping the global environment, Geophysical monograph*, **85**, 117-185.

Rutgers van der Loeff, Moore W.S. (1999). Determination of natural radioactive tracers. Chapter 13. In: K.Grasshoff, M. Ehrhardt and K. Kremling (Editors), *Methods of Seawater Analysis, Third Edition*. Verlag Chemie, Weinheim, 365-397.

Santschi P.H., Guo L., Walsh I.D., Quigley M.S., Baskaran M. (1999). Boundary exchange and scavenging of radionuclides in continental margin waters of the Middle Atlantic Bight: implications for organic carbon fluxes. *Continental Shelf Research*, **19**, 609-636.

Sarmiento J.L., Dunne J., Armstrong R.A. (2004). Do we now understand the ocean's biological pump ? *U.S. JGOFS News*, **12**, 4, 265.

Sarmiento J.L., Hughes T.M., Stouffer R.J., Manabe S. (1998). Simulated response of the ocean carbon cycle to anthropogenic climate warming. *Nature*, **393**, 245-249.

Sarthou G., Vincent D., Christaki U., Obernosterer I., Timmermans K.R., Brussaard C.P.D. The fate of biogenic iron during a phytoplankton bloom induced by natural fertilization: impact of copepod grazing. *Deep-Sea Research II*, *in press*.

Références

- Savoie N., Trull T.W., Jacquet S.H.M., Navez J. and Dehairs F. ^{234}Th -based export fluxes during a natural iron fertilization experiment in the Southern Ocean (KEOPS). *Deep-Sea Research II*, in press.
- Scholten J.C., Fietzke J., Mangini A., Stoffers P., Rixen T., Gaye-Haake B., Blanz T., Ramaswamy V., Sirocko F., Schulz H., Ittekkot V. (2005). Radionuclide fluxes in the Arabian Sea: the role of particle composition. *Earth and Planetary Science Letters*, **230**, 319-337.
- Scholten J.C., Fietzke J., Vogler S., Rutgers van der Loeff M.M., Mangini A., Koeve W., Waniek J., Stoffers P., Antia A., Kuss J. (2001). Trapping efficiencies of sediment traps from deep Eastern North Atlantic: the ^{230}Th calibration. *Deep-Sea Research II*, **48**, 2383-2408.
- Scholten J.C., Rutgers van der Loeff M.M., Michel A. (1995). Distribution of ^{230}Th and ^{231}Pa in the water column in relation to the ventilation of the deep Arctic basins. *Deep-Sea Research II*, **42**, 1519-1531.
- Sedwick P.N., Blain S., Quéguiner B., Griffiths F.B., Fiala M., Bucciarelli E., Denis M. (2002). Resource limitation of phytoplankton growth in the Crozet Basin, Subantarctic Southern Ocean. *Deep-Sea Research II*, **49**, 3327-3349.
- Sharma M., Wasserburg G.J. (1996). The neodymium isotopic compositions and rare earth patterns in highly depleted ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 4537-4550.
- Sigman D.M., Boyle E.A. (2000). Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide. *Nature*, **407**, 859-869.
- Spencer, D. W., M. P. Bacon, and P. G. Brewer (1981). Models of the distribution of ^{210}Pb in a section across the north equatorial Atlantic Ocean. *Journal of Marine Research*, **39**, 119-138.
- Tachikawa K. (1997). Apport de concentrations de Terres Rares et des compositions isotopiques de Néodyme à l'étude de processus dans la colonne d'eau : cas de l'Atlantique Tropical Nord-Est (sites EUMELI). *Ph.D. thesis, Université Toulouse III, France*.
- Taguchi K., Harada K., Tsunogai S. (1989). Particulate removal of ^{230}Th and ^{231}Pa in the biologically productive northern North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, **93**, 223-232.
- Takahashi T., Sutherland S.C., Sweeney C., Poisson A., Metzl N., Tilbrook B., Bates N., Wanninkhof R., Feely R.A., Sabine C., Olafsson J., Nojiri Y. (2002). Global sea-air CO_2 flux based on climatological surface ocean pCO_2 and seasonal biological and temperature effects. *Deep-Sea Research II*, **49**, 1601-1622.
- Thomas A.L., Henderson G.M., Robinson L.F. (2006). Interpretation of the $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ paleocirculation proxy: New water-column measurements from the southwest Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, **241**, 493-504.
- Tréguer P., Pondaven P. (2002). Climatic changes and the carbon cycle in the Southern Ocean: a step forward. *Deep-Sea Research II*, **49**, 1597-1600.

Références

Trimble S.M, Baskaran M., Porcelli D. (2004). Scavenging of thorium isotopes in the Canada Basin of the Arctic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, **222**, 915-932.

Trull T.W., Armand L. (2001). Insights into Southern Ocean carbon export from the $\delta^{13}\text{C}$ of particles and dissolved inorganic carbon during SOIREE iron release experiment. *Deep-Sea Research II*, **48**, 2655-2680.

Trull T.W., Bray S.G., Manganini S.J., Honjo S., François R. (2001). Moored sediment trap measurements of carbon export in the Subantarctic and Polar Frontal Zones of the Southern Ocean, south of Australia. *Journal of Geophysical Research*, **106**, C12, 31,489-31,509.

Tyrrell T., Merico A., Waniek J.J., Wong C.S., Metzl N., Whitney F. (2005). Effect of seafloor depth on phytoplankton blooms in high-nitrate, low chlorophyll (HNLC) regions. *Journal of Geophysical Research*, **110**, doi:10.1029/2005JG000041.

van Beek P., Bourquin M., Reyss J-L., Souhaut M., Charette M. and Jeandel C. Radium isotopes to investigate the water mass pathways on the Kerguelen Plateau (KEOPS Project). *Deep-Sea Research II*, in press.

Vogler S., Scholten J. (1998). ^{230}Th in the Eastern North Atlantic: the importance of water mass ventilation in the balance of ^{230}Th . *Earth and Planetary Science Letters*, **156**, 61-74.

Walter H.J., Rutgers van der Loeff M.M., Hoeltzen H. (1997). Enhanced scavenging of ^{231}Pa relative to ^{230}Th in the South Atlantic south of the Polar Front: Implications for the use of the $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ ratio as a paleoproductivity proxy. *Earth and Planetary Science Letters*, **149**, 85-100.

Walter H.J., Rutgers van der Loeff M.M., Francois R. (1999). Reliability of the $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ activity ratio as a tracer for bioproductivity of the ocean. In: Fischer, G. Wefer, G. (Eds.), *Use of Proxies in Paleoceanography: Examples from the South Atlantic*. Springer-Verlag, Berlin, 393-408.

Walter H.J., Geibert W., Rutgers van der Loeff M.M., Fischer G., Bathmann U. (2001). Shallow vs deep-water scavenging of ^{231}Pa and ^{230}Th in radionuclide enriched waters of Atlantic sector of Southern Ocean. *Deep-Sea Research I*, **48**, 471-493.

Watson A.J., Bakker D.C.E., Ridgwell A.J., Boyd P.W., Law C.S. (2000). Effect of iron supply on Southern Ocean CO_2 uptake and implications for glacial atmospheric CO_2 . *Nature*, **407**, 730-733.

Yu E.-F., Francois R., Bacon M.P. (1996). Similar rates of modern and last-glacial ocean thermohaline circulation inferred from radiochemical data. *Nature*, **379**, 689-694.

Yu E-F., Francois R., Bacon M.P., Honjo S., Fleer A.P., Manganini S.J., Rutgers van der Loeff M.M., Ittekkot V. (2001). Trapping efficiency of bottom-tethered sediment traps estimated from intercepted fluxes of ^{230}Th and ^{231}Pa . *Deep-Sea Research I*, **48**, 865-889.

Zhang Y., Lacan F., Jeandel C. Dissolved Rare Earth Elements Trace Lithogenic Inputs over the Kerguelen Plateau (Southern Ocean). *Deep-Sea Research II*, in press.

ANNEXE

Valorisation des compétences- Un nouveau chapitre de thèse

Célia Venchiarutti

**Université Toulouse III- Paul Sabatier
Ecole doctorale des Sciences de l'Univers,
de l'Environnement et de l'Espace**

Formation encadrée par Robert Martinez



Thèse en Géochimie Marine sur : « Approche de la dynamique des particules dans le sillage des Kerguelen à l'aide des traceurs géochimiques ^{230}Th et ^{231}Pa »

Réalisée au LEGOS, à l'Observatoire Midi-Pyrénées de Toulouse

Sous la direction de Catherine Jeandel

Soutenance planifiée pour l'automne 2007

I. Cadre général et enjeux de la thèse

1. Contexte Général du projet

De nombreuses études ont montré ces dernières années un réchauffement climatique lié à l'augmentation dans l'atmosphère des gaz à effet de serre émis de façon croissante par les activités humaines, soit environ 5.5 Giga Tonne de Carbone (noté GT C) par an (via le développement des industries, des transports, l'agriculture intensive...). Ainsi depuis 1850 (début de l'ère industrielle), le taux atmosphérique de dioxyde de carbone CO₂ a, par exemple, augmenté de plus de 25%. Des organismes internationaux, tels que le GIEC, estiment que si de telles émissions perdurent, la température moyenne de la Terre pourrait s'élever de 2 à 4°C, créant de grands bouleversements géologiques mais aussi socio-économiques.

L'Océan représente 71% de la surface de la Terre et joue un rôle essentiel dans l'équilibre du climat en tant que régulateur des gaz à effet de serre, pompant environ 2 GT C/an, principalement aux hautes latitudes, tel que dans l'Océan Austral.

Afin de mieux comprendre les échanges entre l'atmosphère et l'océan dans le passé et le futur, et d'évaluer la réponse de l'océan face à l'augmentation des gaz tel que le CO₂, des campagnes océanographiques sont menées. Les différents processus physiques (courants, effet des marées), biologique (écosystèmes marins) et géochimiques (éléments chimiques dans l'eau de mer comme le ¹⁴C ou l'¹⁶O qui sont porteurs d'informations sur l'histoire de l'eau et constitue une « signature ») sont étudiés.

J'effectue une thèse en géochimie marine, discipline qui s'appuie sur la mesure d'éléments chimiques et/ou de leurs isotopes dans l'eau de mer (ou les sédiments) comme par exemple la mesure du ¹⁴C des sédiments qui permet de réaliser des datations. Ainsi ces éléments et ou isotopes fournissent des informations sur l'histoire des masses d'eau et sur les processus dans lesquels ils sont impliqués. Ils sont alors appelés des « traceurs ».

2. Le projet KEOPS : domaine d'étude

L'Océan Austral est un acteur important de la régulation du CO₂ et de l'étude des cycles du C, de l'azote, etc., En effet, cette région est connue pour être une vaste zone HNLC (High Nutrient Low Chlorophyll), i.e que tous les éléments nécessaires au développement des algues (ou chlorophylle, qui participe via la photosynthèse à la régulation du C) y sont présents mais pourtant la chlorophylle s'y développe très peu.

Dans ce contexte, il est surprenant que des zones de bloom (patches d'algues) soient régulièrement observées autour de certaines îles de cet océan. Ces observations ont fait émerger l'hypothèse d'une limitation en Fer des zones HNLC, Fer indispensable à la croissance de la chlorophylle (à la photosynthèse) et qui serait apporté localement sous l'effet des îles, atténuant cette limitation d'où l'apparition des patches. Ainsi au dessus du Plateau des Kerguelen, dans la zone subantarctique indienne de l'Océan Austral, un bloom récurrent est observé et témoigne d'une fertilisation naturelle de cette région par le Fer. Le projet KEOPS (Kerguelen Ocean and Plateau compared Study) a alors vu le jour avec pour but de comprendre les mécanismes permettant une fertilisation naturelle de l'océan par le Fer dans le panache des Kerguelen. La campagne en mer s'est déroulée entre janvier et février 2005 à bord du navire océanographique « Marion Dufresne » affrété par l'IPEV (Institut Paul Emile Victor). Au cours de cette campagne en mer, une étude pluridisciplinaire a été menée (physique, biologie, géochimie) afin d'identifier les sources et les différents processus menant et / ou réagissant à cette fertilisation. C'est sur ce projet et sur l'étude de certains traceurs chimiques que se portent l'essentiel de mes recherches. Le projet KEOPS est soutenu par le

programme national PROOF (Processus Océaniques et Flux) de l'INSU avec comme navire support le « Marion Dufresne » (IPEV). Ce projet inclut des laboratoires étrangers : VUB (Belgique), ACRC et CSIRO (Australie), NIOZ (Pays-Bas), IFMK (Allemagne) et WHOI (USA).

3. L'équipe

L'équipe dont je fais partie comprend neuf personnes (*Figure 1*) et est spécialisée dans la Géochimie Marine (GEOMAR) au LEGOS (Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiale, à l'Observatoire Midi-Pyrénées de Toulouse)/UMR5566, unité mixte du CNRS/CNES/INSU/Université Paul Sabatier. Elle est dirigée par Catherine Jeandel qui est ma directrice de thèse. Cette équipe est la seule du laboratoire à faire de l'expérimentation chimique, puisque les activités du LEGOS sont principalement l'océanographie physique et la modélisation. Catherine Jeandel est aussi membre du comité scientifique international du programme GEOTRACES : étude internationale des cycles biogéochimiques marins des éléments en trace et de leurs isotopes. Le but de ce programme est d'identifier les processus et de quantifier les flux qui contrôlent la distribution des éléments traces et isotopes dans l'océan et d'estimer les variations de leur répartition en réponse aux changements de l'environnement. Ma thèse s'inscrit donc tout a fait dans le cadre de ce programme.

Cette équipe a activement pris part au projet KEOPS depuis le départ, en co-rédigeant la réponse à l'appel d'offre, en co-construisant le projet et en envoyant deux membres de l'équipe participer à la campagne d'échantillonnage en mer. Elle est surtout responsable des analyses de nombreux traceurs géochimiques prélevés lors de la campagne en mer, comme le Néodyme (Nd), le Thorium (Th) et le Protactinium (Pa), qui permettent de mieux contraindre les échanges de matière au sein de l'océan et la circulation océanique, tous deux facteurs importants de la régulation des gaz à effet de serre.

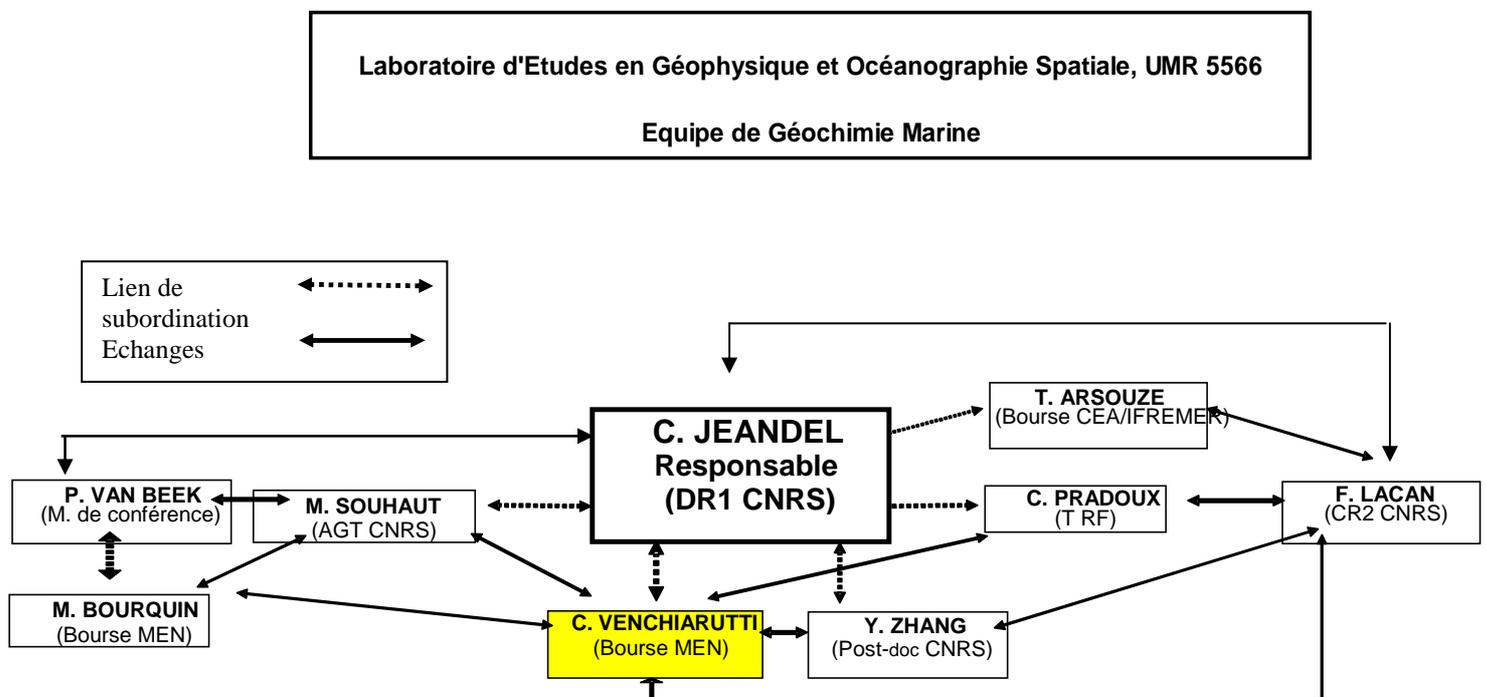


Figure 1 Organigramme de l'équipe de Géochimie Marine du LEGOS et interactions entre les différents membres.

4. Mes motivations

C'est d'ailleurs ces deux derniers éléments ^{230}Th et ^{231}Pa que j'étudie dans le cadre de ma thèse, dont l'intitulé est le suivant : « *Etude du flux de particules et du tracé des masses d'eau dans le sillage des Kerguelen à l'aide des traceurs géochimiques ^{230}Th et ^{231}Pa* ».

Ces deux éléments chimiques dans l'eau de mer sont porteurs d'informations sur les mécanismes qu'ont subi les masses d'eau (échanges avec les marges, les sédiments) et les flux de matière dissoute et particulaire. Mieux les connaître permet de comprendre les mécanismes intervenant dans les cycles des gaz à effet de serre et d'intégrer ces résultats à des modèles.

L'équipe GEOMAR bénéficie d'un support technique et logistique essentiel pour l'étude d'éléments traces dans l'eau de mer : des salles blanches modernes et de collaborations étroites avec les chercheurs du LMTG (Laboratoire de Mécanisme des Transferts en Géologie, à Toulouse) avec lequel elle contribue au développement de la plateforme instrumentale. Des appareils de mesures de haute technologie (3 spectromètres de masse) nous sont donc accessibles. Ainsi, depuis 2004 et ce pendant les 3 ans de thèse, j'ai bénéficié d'un cadre de travail de qualité, voire même privilégié (car peu de laboratoires en France disposent de tels équipements analytiques) et qui m'a permis d'acquérir des connaissances scientifiques et techniques précises et de qualité.

C'est d'ailleurs une des raisons qui m'ont motivée pour faire ma thèse dans cette équipe qui a une large expérience analytique ainsi que le projet KEOPS par le biais duquel j'ai obtenu des données de référence dans le milieu océanographique.

En effet, avant de commencer la thèse, j'avais déjà très envie de travailler dans l'environnement que ce soit au départ en météorologie (d'où les options appropriées que j'ai suivies à l'Université Paul Sabatier), ou en géophysique, géologie et océanographie. Pour cela, j'ai commencé très vite à me familiariser avec le milieu de la recherche et les études environnementales en effectuant des stages à l'Observatoire Midi-Pyrénées de Toulouse. Mais c'est lors de ma rencontre avec Catherine Jeandel, océanographe/géochimiste passionnée et de renommée mondiale, que j'ai vraiment compris que je voulais moi aussi devenir géochimiste marin.

Certes mon bagage de Physique fondamentale ne me prédisposait pas à la géochimie mais la Physique se révèle bien utile quand on s'intéresse à un milieu aussi complexe que l'océan. Ainsi suivant les encouragements de Catherine Jeandel, j'ai fini mon cursus universitaire en physique et fait un DEA en « Océan, Atmosphère et Environnement ». Enfin, j'accédais au domaine qui m'intéressait tant.

A la sortie du DEA, j'ai pourtant reçu une proposition de thèse à l'INRS au Canada dans l'équipe de l'océanographe québécois Yves Gratton, mais je désirais poursuivre des études dans la géochimie marine, domaine auquel j'avais pris goût lors de mes précédents stages au LEGOS. Le sujet proposé par Catherine Jeandel m'a tout de suite séduit car l'étude du Th et du Pa dans l'eau de mer est une étude assez novatrice, encore peu menée par les équipes scientifiques internationales, qui se sont jusqu'à présent davantage intéressées à l'étude de ces deux éléments dans le sédiment. Ma thèse a été financée par le Ministère de l'Education Nationale, de la Recherche et de la Technologie (Bourse MENRT) et je travaillais au laboratoire en tant que personnel universitaire (non pas en tant qu'agent CNRS).

II. Déroulement, gestion et coût du projet

1. Préparation et cadrage du projet

Le sujet de thèse a été rédigé et proposé par Catherine Jeandel à la fin de mon stage de DEA qui portait sur l'étude du Néodyme (un des éléments permettant d'identifier et classer les masses d'eau, en analysant la signature (le signal caractéristique) qu'elles ont en Nd). Ce sujet a été conçu en rapport avec le programme KEOPS qui était en train de se monter et bénéficiait ainsi de l'ensemble des avantages et des résultats acquis durant le projet (synthèse des résultats bio-physico-chimiques, publications, meetings internationaux, workshops, collaborations internationales,...).

Cette thèse comporte une grande partie analytique (développement d'outils d'analyses, mesures spectrométriques) et la mise en place de ces protocoles analytiques parallèlement au bon déroulement de la campagne en mer de janvier 2005 en était un des challenges. Un autre point sensible de ce sujet (mais nous ne le savions pas encore au début de la thèse) était l'utilisation et la gestion des sources radioactives (de Protactinium) nécessaires aux analyses chimiques.

2. Conduite du projet

En effet, peu de temps après le commencement de ma thèse, les directives européennes en matière de gestion des sources radioactives se sont renforcées, compliquant l'acquisition des produits dont j'avais besoin. Cette dernière situation s'est manifestée très vite, environ 5 mois après le début de la thèse mais j'en reparlerai un peu plus loin.

Au tout début, j'ai passé une grande partie de mon temps entre bibliographie et travail en salle blanche, avec l'aide de Catherine Pradoux, technicienne de l'équipe, afin de mettre en place les colonnes chromatographiques et le protocole qui permettrait d'analyser les échantillons d'eau de mer du projet KEOPS sous formes dissoute et solide. Cette étape a été, je l'avoue, plus longue que je ne pensais car j'ai dû apprendre à maîtriser les notions de séparations chimiques sur colonnes (que j'avais découvertes pendant mon stage de DEA mais n'avais jamais étudié au cours de mon parcours universitaire en Physique fondamentale) et me familiariser avec les outils spectrométriques.

Afin de valider le protocole, j'ai réalisé une série de tests avec des standards de Th, de Pa et d'U en me basant sur les travaux d'autres groupes de recherche. Avec Rémi Freydier, ingénieur en charge du spectromètre de masse à multi-collection, nous avons fait des tests d'optimisation des mesures spectrométriques pour analyser des quantités de Pa presque aux limites de détectabilité, avant de pouvoir mesurer les échantillons naturels. Nous avons aussi fait face à de nombreux problèmes dans la maintenance du spectromètre de masse.

J'ai d'ailleurs eu l'occasion durant cette période d'aller au Department of Earth Sciences à Oxford dans l'équipe reconnue du géochimiste Gideon Henderson afin de découvrir leurs méthodes d'analyse des distributions des éléments tels que le Th et le Pa dans le sédiment mais aussi dans l'eau de mer qu'ils commençaient à étudier. A la réception de la centaine d'échantillons KEOPS, tout était à peu près prêt pour commencer les analyses même si certains raffinements du protocole restaient à faire. J'ai commencé une partie des analyses. Cependant, un isotope du ^{231}Pa , le ^{233}Pa , radioactif et artificiel (qu'on ne trouve pas à l'état naturel), ayant le même comportement chimique que le ^{231}Pa et qui permet donc de suivre/tracer le ^{231}Pa (comme les colorants chimiques dans les rivières), s'est assez vite désintégré (sa demie-vie $T_{1/2}$ étant de 27j). Ceci m'a obligé à abandonner temporairement les mesures de Pa pour les échantillons KEOPS et à me consacrer uniquement aux mesures de Th.

Ceci marqua le début d'une période difficile pour moi et ma directrice, car il nous a alors été très difficile d'acquérir une solution de ^{233}Pa nécessaire pour étalonner nos échantillons de

²³¹Pa et effectuer à nouveau les mesures du Pa. Paradoxalement, cette situation m'a permis de rencontrer de nombreuses personnes : comme Sylvain Pichat, Maître de Conférence à l'ENS de Lyon avec qui j'ai collaboré pour produire du ²³³Pa et pouvoir relancer les mesures du Pa. Je me suis constituée un bon carnet d'adresses de différents laboratoires français ou institutions gouvernementales telles que l'IPSN (Institut de Protection et Sûreté Nucléaire) et l'IRSN (Institut de Radioprotection et Sûreté Nucléaire) et aussi acquis une meilleure connaissance de la gestion de sources radioactives. Ce n'est finalement qu'à partir de Février 2007, avec l'aide de deux chercheurs de l'AWI (Alfred Wegener Institute, à Bremerhaven en Allemagne, où je suis allée), que j'ai acquis suffisamment de solution pour réaliser une grande partie des mesures manquantes de Pa.

Les mesures du Th se sont, quant à elles, bien déroulées malgré certains problèmes techniques que nous avons rencontrés (différentes pannes du spectromètre de masse à multi-collection, MC-ICPMS). Ces aléas font partie intégrante de la chimie expérimentale et de la géochimie marine, comme je m'en suis rendue compte au cours de ma thèse, et même si sur le moment j'ai souvent craint ne plus pouvoir finir ma thèse, il semblerait qu'il y ait toujours moyen de rebondir. Ainsi, j'ai participé à une série de mesures en spectrométrie gamma, avec Pieter van Beek (Maître de Conférence dans notre équipe) et Pierre Jean (chercheur au CESR, Toulouse), afin de déterminer les rendements de chimie des manipulations effectuées à bord lors de KEOPS.

La partie analytique des données du Th a demandé beaucoup de rigueur tant au niveau du travail en salle blanche avec de très longues heures (assez éprouvantes) passées devant les colonnes chromatographiques ou sur les spectromètres de masse. J'ai aussi beaucoup appris lors du traitement des données analysant chaque étape du protocole et ne négligeant aucun aspect de la mesure. Ceci confère à mes résultats une grande qualité.

3. Communications au sein de l'équipe et dans le cadre du projet

Au début de ma thèse, je rencontrais ma directrice environ une fois par semaine afin de discuter de l'avancement de mon travail, à partir de la deuxième année nos réunions se sont espacées, en partie à cause de son emploi du temps très chargé mais peut-être aussi pour que j'acquière une plus grande autonomie dans mon travail. La troisième année, l'objectif de nos réunions fut davantage celui de faire une synthèse du travail effectué et d'avoir son assentiment sur le travail à venir.

J'ai participé dès le début aux nombreuses réunions de l'équipe concernant la mise en place des analyses chimiques et la gestion des échantillons KEOPS. Lorsque chacun s'est mis à travailler sur son sujet (son élément), une rupture dans la communication s'est un peu créée, ne sachant plus ce que les uns et les autres faisaient et où en étaient leurs analyses. J'ai d'ailleurs été amenée à stimuler des réunions d'équipe sur l'avancement de nos manipulations, pour discuter des protocoles à employer. Ceci a permis une meilleure communication de l'information comme dans le cas des dernières analyses réalisées pour le Pa pour lesquelles les autres membres de l'équipe étaient aussi concernés.

Dans le cadre du programme KEOPS, j'ai assisté à deux « workshops » lors desquels j'ai présenté mes résultats à l'ensemble des participants au projet. Ces réunions m'ont permis de rencontrer les autres chercheurs impliqués dans le projet et de me sentir un peu plus actrice de ce programme puisque je n'avais pas participé à la campagne en mer, n'ayant pas encore mon contrat d'allocataire au moment du choix des participants. J'ai ensuite plus facilement pris contact avec d'autres chercheurs de KEOPS pour faire avancer l'interprétation des distributions des traceurs géochimiques, par exemple avec l'équipe belge du VUB qui travaille sur les données de Barium et un autre isotope du Th (²³⁴Th).

J'ai d'ailleurs retrouvé une grande partie de ces personnes lors du meeting international « Ocean Sciences 2006 » d'Hawaii lors duquel j'ai fait une présentation dans le cadre de la session spéciale KEOPS.

4. Budget

a. Effectif associé à ma thèse dans l'équipe GEOMAR

Les personnes ayant travaillé de manière régulière à ce projet et la répartition financière correspondant aux salaires de ces personnes sont répertoriées dans le tableau suivant :

Personnel	Fonction	Temps (en mois)	Salaires+ Charges Salariales	Coût réel
Moi	Thésarde	38	2072.34 €	78 749 €
Catherine Jeandel	DR 1	11	4474.7 €	49 222 €
Pieter van Beek	M de C UPS	3	2317 €	6 951 €
Catherine Pradoux	Technicienne	6	1957.99 €	11 748 €
Marc Souhaut	Technicien	2	1718.49 €	3 437 €
Total	5 personnes	x	x	150 107 €

Tableau 1 Estimation de la participation des membres de l'équipe GEOMAR à mon projet de thèse sur KEOPS, coûts salariés associés.

b. Autres dépenses affectées au projet KEOPS

Les dépenses générées par la mise en place et la conduite du projet sont répertoriées dans le tableau ci-dessous :

Affectation	Commentaires	Organismes payeurs	% du total concernant ma thèse	Montant affecté à ma thèse
Bateau (estimation du coût d'utilisation)	25 jours de Marion Dufresne à 32 000 €/jour ~60 participants	IPEV	~2%	13 430 €
Matériel de prélèvement	12 200 € en tout (répartis sur 4 traceurs différents)	INSU	25%	3 050 €
Transport du matériel	10 000 € en tout (répartis sur 4 traceurs différents)	IPEV	25%	2 500 €
Infrastructure laboratoire	5000 €/an (électricité, eau et centrales d'air) pour 6 utilisateurs	Université	17%	2 500 €
Appareils de mesures - MC-ICPMS	Achat du MC-ICPMS revient à 900 000 € Forfait journalier de 230 €	Tarification des mesures/ dotations DTP+LEGOS/ fonds communs OMP	21% Mon utilisation =19 jours sur une moyenne de 90 jours pour 2005-2006	4 448 €
- ICP-MS	Achat ICP-MS 130 000 € Durée de vie : au moins 6 ans Forfait ICP-MS : 32€/h		1% env. 2 jours d'analyses sur 170	2 304 €

- TIMS	Achat du TIMS 450 000 € Durée de vie : > 20 ans Forfait TIMS : 7€/mesure (soit 89 échantillons mesurés)		jours de fonctionnement	623 €
Fonctionnement analyses Achat de consommables Appareils	17 800 € restants sur la dotation INSU de 30 000 € allouée à GEOMAR (répartis sur 4 traceurs différents)	INSU	25%	4 450 €
Infrastructure bureau	Murs, chauffage, entretien	OMP	1%	3 000 €
Matériel Informatique	Poste personnel, logiciels (500€/an)	LEGOS		1 500 €
Frais de mission	Conférences, visites autres laboratoires (env. 5500€/pers/3 ans)	Université/LEGOS/ PROOF/GEOMAR		5 869 €
Formation continue	Formations complémentaires de l'Ecole doctorale et formations CNRS (env. 500€/pers/an)	LEGOS/ Université		2 000 €
Total des dépenses affectées à mon projet				45 674 €
Coût total du projet	x	x	x	195 781 €

Tableau 2 Autres dépenses affectées à mon projet dans KEOPS. La colonne % du total représente la contribution réelle de mon travail aux dépenses globales du projet.

Le coût total de mon projet de 195 781 € représente moins de 2% du projet KEOPS total estimé, comme beaucoup de projets internationaux de cette envergure, à environ 8 000 000 €. Ce budget total inclut les différents coûts tels que bateau, transport de matériel et frais de fonctionnement des laboratoires de recherche et surtout les salaires des différents personnels impliqués. Le coût salarial représente généralement 75% du budget d'un projet océanographique, le reste étant dédié à la conduite du projet.

Compétences et savoir-faire acquis au cours de la thèse

1. Domaine d'expertise scientifique

Au début de ma thèse, j'avais un bon bagage en physique mais aussi par mes différents stages j'avais acquis des connaissances sur le travail en géochimie marine, i.e le travail dans des conditions ultra propres en salles blanches, les réglementations d'hygiène et sécurité, l'utilisation d'éléments chimiques en tant que traceurs de l'océan et leurs analyses par chromatographie ou minéralisation par micro-ondes et mesures par spectrométrie de masse.

Ainsi durant ma thèse :

- Pour l'analyse chimique et les aspects techniques
 - J'ai développé mes compétences dans la mise en place de protocole analytique, en mettant au point un protocole chimique permettant, en utilisant une seule colonne chromatographique, d'extraire tous les éléments chimiques étudiés dans le cadre d'analyses multi-traceurs. Ceci afin de réduire les prélèvements (moins d'eau à prélever, moins de temps pour l'utilisation du bateau) et les analyses chimiques, susceptibles de générer plus de contamination et d'erreurs.

- J'ai appris à gérer un protocole de bout en bout depuis la collecte des différentes publications scientifiques concernant la chimie des éléments en passant par la réalisation de colonnes chromatographiques avec les commandes de matériel, la réalisation de moule et la conception de colonnes chromatographiques (au LMTG).
- J'ai appris la notion de ce qu'est une bonne donnée, validée, dont l'obtention est basée sur un travail rigoureux d'analyse de tous les paramètres affectant l'échantillon/la donnée, comme les paramètres de mesure (sensibilité, fractionnement, biais de masse...), la prise en compte de contamination et de blancs (réalisations de témoins d'échantillons), la reproductibilité de la mesure et la calibration de standards de référence (servant d'étalon à nos mesures). J'ai ainsi utilisé de façon lisible des feuilles de traitement des données et en ai créées moi-même.
- J'ai acquis une formation poussée sur les mesures par spectrométrie de masse, devenant autonome (au regard des ingénieurs responsables des appareils) sur le MC-ICPMS pour la mesure du Th, du Pa et de l'Uranium ; et au TIMS pour les analyses du Th et dans une moindre mesure du Nd.
 - Formation sur le terrain
- Lors de la campagne en mer franco-américaine EUC-Fe dans le Pacifique Equatoria, j'ai reçu une solide expérience du travail sur le terrain (collecte de l'eau de mer avec bouteilles Niskins et Go-Flos, construction de laboratoire à bord et des systèmes de filtration). J'y ai participé (du 12/08/06 au 2/10/06) avec François Lacan et me suis occupée de l'échantillonnage pour l'analyse du Nd et des Terres Rares (REEs).
 - Savoir scientifique
- Les nombreuses recherches bibliographiques que j'ai effectuées soit pour le développement du protocole chimique, l'interprétation des distributions des éléments ou la rédaction d'un article ont contribué à faire de mon projet une vraie démarche de recherche.
- J'ai approfondi mes connaissances sur les traceurs géochimiques dans l'eau de mer à travers l'étude multi-proxies menée dans le cadre de KEOPS. En particulier, je suis devenue spécialiste du comportement et de l'analyse du Thorium et du Protactinium dans le milieu marin.
- Enfin, j'ai acquis une meilleure compréhension en océanographie physique et sur la circulation dans l'Océan Austral (autour des îles Crozet ou Kerguelen), mais aussi à une plus grande échelle de par mes recherches bibliographiques ou les discussions que j'ai pu avoir avec les océanographes/physiciens.

De l'étudiante en théorie fondamentale je suis passée à la recherche appliquée à l'Environnement et ai exercé une fonction exigeant des responsabilités (conduite de projet, travail en équipe, rigueur) et une ouverture sur le monde de la recherche aujourd'hui mais aussi sur les autres : mes collègues ou la communauté scientifique en général.

Finalement, je suis progressivement venue à un véritable travail de recherche en géochimie marine, en étant à même d'analyser des traceurs, encore peu exploités dans le milieu marin et en utilisant des outils de mesures de haute technologie dont disposent peu de laboratoires au monde. J'ai mené à terme le projet qu'on m'avait confié même si de nombreuses choses resteraient à exploiter, tant ce genre de recherche est riche de savoirs. Je suis donc maintenant intégrée à des réseaux internationaux de recherche en géochimie isotopique.

2. Enrichissements personnels

- Encadrement et enseignement
- Pendant ma deuxième année de thèse, j'ai eu l'opportunité de dispenser des cours d'informatique et bureautique à des élèves de L2 de l'IUP Bioingénierie de Toulouse III. J'ai beaucoup apprécié cette expérience, le contact avec les élèves, la transmission

d'un savoir même si celui-ci n'était pas directement en rapport avec mon sujet d'étude.

- J'ai récemment encadré Catherine Pradoux sur les mesures du Th et du Pa au MC-ICPMS afin que les méthodes que j'ai développées pour l'étude de ces éléments soient appliquées après mon départ.
 - Expression en public et Communications internationales
- Ma participation à des congrès internationaux et à la campagne en mer EUC-Fe (37 américains, 5 français pendant un mois et demi sur le même bateau) m'ont permis de renforcer ma maîtrise de la langue anglaise, déjà confirmée pour le langage courant mais consolidée maintenant dans le domaine scientifique.
- Je suis premier auteur d'une publication retraçant l'étude du Th réalisée pendant KEOPS et soumise à la revue Deep-Sea Research Part I de rang A. De plus, je suis co-auteur d'une publication (en cours d'écriture) concernant le protocole analytique mis en place au sein de l'équipe par Catherine Jeandel, Catherine Pradoux et moi-même.
- Ayant travaillé pendant 3 ans en tant qu'animatrice scientifique à la Cité de l'Espace (parallèlement à mes études universitaires), j'avais déjà éprouvé mes capacités de communication et d'expression orale face à un public nombreux, spécialiste ou non. Cette facilité d'expression s'est confirmée en français ou en anglais lors de conférences internationales ou de séminaires donnés au sein du laboratoire, comme par exemple les séminaires des thésards du laboratoire.
 - Réseaux internationaux
- J'ai été responsable pendant deux ans de l'organisation des séminaires scientifiques au LEGOS, prenant contact avec les scientifiques désireux de donner un séminaire au LEGOS. J'ai participé ainsi plus activement à la vie du laboratoire, ce qui m'a valu de me faire connaître dans tout l'Observatoire mais aussi auprès de chercheurs d'autres laboratoires.
- Des relations se sont aussi tissées avec des chercheurs de l'extérieur : à l'ENS de Lyon, à Brest, au LOB à Marseille, à l'AWI, au LSCE ou au CSIRO (Tasmanie). De même, j'ai eu l'occasion pendant une journée d'encadrer un jeune thésard catalan dont le directeur de thèse est membre du comité GEOTRACES et lui ai montré le travail que je réalisais dans l'équipe de Géochimie Marine.

III. Evaluation des retombées de la thèse

1. Pour l'équipe, le programme KEOPS et la communauté scientifique

A travers le travail que j'ai mené :

- J'ai contribué à mettre en place un protocole d'analyse chimique nouveau et efficace, car réduisant le coût et le temps d'analyse nécessaire à l'étude d'échantillons marins. Ce protocole est maintenant utilisable par tous et fait l'objet d'une publication à visée internationale.
- J'ai développé des méthodes de mesures du Pa par spectrométrie de masse et consolidé les applications déjà existantes des mesures du Th sur les appareils spectrométriques.
- J'ai rédigé des notes et rapports sur les étapes de ce protocole analytique permettant désormais à chaque membre de l'équipe d'appliquer ces méthodes. Ces notes peuvent aujourd'hui servir d'aide/mémo pour de nouveaux stagiaires ou dans le cas de mesure à effectuer sur les spectromètres de masse.
- J'ai permis la validation d'un grand nombre de données géochimiques, accessible aux scientifiques du projet KEOPS. A ce jour, ces données validées sont disponibles sur le site Internet de KEOPS.

- J'ai contribué à une meilleure compréhension des cycles et de la distribution du Th et du Pa dans l'eau de mer, communiquant ces résultats à une plus grande échelle par le biais de conférences internationales (l'Ocean Science Meeting, à Hawaii 2006 et l'European Geophysical Union, à Vienna 2007) et d'une publication en tant que premier auteur.

2. Au niveau personnel

La thèse fut ma première réelle expérience professionnelle dans la recherche lors de laquelle j'ai acquis un savoir-faire spécifique et de qualité et me suis épanouie.

La recherche est un travail qui demande beaucoup d'investissements de soi, que ce soit en temps (ne pas avoir peur de travailler les week-ends ou faire de longues journées), en connaissances (se documenter en permanence, aller de l'avant, s'intéresser à de nombreux domaines), sur le plan humain (veiller à la cohésion d'une équipe, créer une bonne ambiance de travail et susciter des collaborations avec d'autres chercheurs). J'ai pleinement conscience de tous ces enjeux et les considère comme partie intégrante du métier que je souhaite exercer dans le futur.

Pour l'instant, je préférerais m'orienter vers un post-doc, à l'étranger de préférence, afin d'avoir une expérience dans un laboratoire disposant d'une autre structure scientifique et ainsi mettre en place un véritable projet de recherche que je monterai de toutes pièces et dans lequel je pourrai m'investir entièrement. Cependant, je reste intéressée pour mettre en oeuvre ces acquis dès maintenant pour des postes de recherche accessibles soit par la voie des concours ou suite à une candidature spontanée.

Je n'ai jusqu'alors pas abordé de véritables recherches pour un post-doc et bien que n'ayant pas encore soutenue ma thèse, j'ai postulé à des postes d'ingénieurs de recherche afin d'avoir une idée de la procédure de recrutement ou des concours pour accéder à des postes de recherche.

Je suis donc très motivée et me sens prête pour poursuivre une carrière dans la recherche, de premiers retours positifs m'encourageront et confirmeront sûrement mon choix.

AUTHOR: Célia VENCHIARUTTI

TITLE: Approach of the particle dynamics in the wake of Kerguelen, using geochemical tracers: ^{230}Th and ^{231}Pa .

Summary

During the Kerguelen Ocean and Plateau compared Study Project, particle dynamics (settling velocities, residence times) and dissolved/particle exchanges (boundary scavenging) were investigated to understand the mechanisms responsible for the natural iron fertilisation observed over the Kerguelen plateau.

This work proposes to use two oceanic radionuclides ^{230}Th and ^{231}Pa - both decay products of Uranium and submitted to particle removal - as particle dynamic tracers. More than a hundred ^{230}Th and ^{231}Pa concentrations in dissolved and particulate phases were obtained, resulting in 10 characteristic and relevant oceanic profiles.

The plateau, in spite of its high C export revealed low ^{230}Th derived particle settling velocities ($S= 500$ m/y) whereas the off-plateau stations, considered as HNLC area, exhibit higher settling speeds ($S= 800$ m/y). This unexpected result raises a question on the relevance of ^{230}Th reversible scavenging model applied. The influence of lateral advection on the plateau was highlighted by a “2D” reversible scavenging model which seems more appropriate to represent the coast-open ocean system.

On the plateau, high ^{231}Pa dissolved concentrations suggest the release of ^{231}Pa in solution, likely linked to the re-mineralisation of opal rich aggregates (efficient Pa scavenger).

On the eastern escarpment of the plateau, evidence of an intensive boundary scavenging has been shown in the deep waters by conspicuous depletions in both dissolved ^{230}Th and ^{231}Pa concentrations with a concomitant enrichment in the particles, due to the presence of nepheloid layers or re-suspension from the shelf or bottom opal rich sediment.

AUTEUR: Célia VENCHIARUTTI

TITRE: Approche de la dynamique des particules dans le sillage des Kerguelen, à l'aide des traceurs géochimiques : ^{230}Th et ^{231}Pa .

DIRECTRICE DE THESE: Catherine JEANDEL

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : Observatoire Midi-Pyrénées 14, Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, décembre 2007.

Résumé

Lors du projet Kerguelen Ocean and Plateau compared Study (KEOPS), la dynamique des particules (vitesses de chute, temps de résidence) et les interactions entre dissous et particules (« boundary scavenging ») ont été étudiées afin de mieux comprendre les mécanismes responsables de la fertilisation naturelle en fer observée sur le plateau des Kerguelen.

Notre étude utilise deux radionucléides le ^{230}Th et le ^{231}Pa - tous deux produits de désintégration de l'uranium et très réactifs vis-à-vis des particules - comme traceurs de la dynamique des particules.

L'étude des vitesses de chute des particules, estimées à partir des distributions de ^{230}Th a montré que, paradoxalement à son fort export de C, le plateau avait des vitesses de chute des particules plus faibles ($S= 500 \text{ m.an}^{-1}$) que les stations du large dans les eaux HNLC ($S=800 \text{ m.an}^{-1}$). Ce résultat, assez surprenant, soulève une question quant à la limitation du modèle de scavenging 1D dans le cadre de l'étude de la dynamique des particules des systèmes côte-large et suggère l'utilisation d'un modèle 2D pour reproduire le scavenging de ces régions.

Sur le plateau, les fortes concentrations de ^{231}Pa dissous suggèrent que du ^{231}Pa a été relâché lors de la dégradation bactérienne d'agrégats, riches en opale (phase pour laquelle le Pa a une forte affinité).

Sur l'escarpement à l'Est du plateau, la diminution des concentrations de ^{230}Th et de ^{231}Pa dissous, concomitante à l'augmentation de leur concentration dans les particules, a montré un intense boundary scavenging le long de la pente du plateau, sous l'effet de couches néphéloïdes ou de re-suspension depuis les sédiments, riches en opale.

English summary on the other side

MOTS-CLEFS

KEOPS- Océan Austral- traceurs isotopiques-thorium- protactinium- boundary scavenging- particules- vitesse de chute

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE

Géochimie marine

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE

Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (LEGOS)
14, Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse