



HAL
open science

Sédimentation autour de Taiwan de 35000 ans à l'actuel: variations des sources (isotopes du Pb-Sr-Zn) et des conditions environnementales (isotopes du Cu-Zn)

Yasmine Bentahila

► To cite this version:

Yasmine Bentahila. Sédimentation autour de Taiwan de 35000 ans à l'actuel: variations des sources (isotopes du Pb-Sr-Zn) et des conditions environnementales (isotopes du Cu-Zn). Géochimie. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2006. Français. NNT: . tel-00103456

HAL Id: tel-00103456

<https://theses.hal.science/tel-00103456v1>

Submitted on 4 Oct 2006

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 MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Géochimie

Formation Doctorale : Structure et Evolution de la Lithosphère

Ecole Doctorale : Sciences de la Terre et de l'Eau

Présentée et soutenue publiquement

par

Yasmine BENTAHILA

le 29 Septembre 2006

TITRE

Sédimentation autour de Taiwan de 35000 ans à l'actuel:
variations des sources (isotopes du Pb-Sr-Zn) et des
conditions environnementales (isotopes du Cu-Zn)

JURY

M. Condomines	Professeur, Université Montpellier II	Président du Jury
J.M. Luck	Maître de Conférences, Université Montpellier II	Directeur de Thèse
F. Albarède	Professeur, Ecole Normale Supérieure de Lyon	Rapporteur
J. Gaillardet	Professeur, Institut de Physique du Globe de Paris	Rapporteur
J. Malavieille	Directeur de Recherche, Université Montpellier II	Examineur
L. Beaufort	Directeur de Recherche, CEREGE	Examineur
D. Ben Othman	Maître de Conférences, Université Montpellier II	Invitée

- REMERCIEMENTS -

Au terme de ces quatre années de thèse, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont rendu possible ce travail et qui ont contribué, de près ou de loin, à la rédaction de ce mémoire de thèse :

Je tiens à remercier en tout premier lieu **Jean-Marc** et **Dalila** qui m'ont fait confiance et ont eu la patience de me supporter pendant 6 années déjà ! Merci pour tout...

Je remercie vivement **Michel Condomines**, **Francis Albarède**, **Jérôme Gaillardet**, **Jacques Malavieille** et **Luc Beaufort** d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et d'avoir examiné ce travail.

Un grand merci à **Serge Lallemand** et **Marc Daignières** de m'avoir donné l'occasion et les moyens de me rendre à Taiwan et de découvrir cette île dont je parle depuis 4 ans ! Merci à mes compagnons de route qui ont rendu cette escapade si sympathique...

Merci à **Jacques Malavieille** pour l'échantillonnage des roches de Taiwan et à **Saulwood Lin** pour avoir collecté les échantillons de particulaire.

Merci à **Francis Albarède** qui m'a permis de travailler sur le VG P54 et le Nu 500 de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon. Merci également à **Philippe Télouk** pour sa disponibilité et ses conseils... sans oublier **Frédéric Moynier** que je remercie pour ses nombreux «coup de pouce».

Je remercie **Bruno Hamelin** et **Christelle Claude** du CEREGE de m'avoir donné accès au Spectromètre de masse... un grand merci à **Wulfran Barthélémy** pour son aide, sa disponibilité et sa gentillesse.

Je n'aurai jamais pu faire d'analyse sur le spectromètre de masse de Montpellier sans l'aide précieuse de **Louis Briqueu** et **Frédéric Lecoer**. Je remercie également **Louis** de m'avoir initié aux joies des traitements statistiques !

Merci à **Laurent Dezileau** pour son enthousiasme et ses encouragements ! Nos discussions très enrichissantes m'ont permis d'y voir plus clair... parfois... Je remercie également **Laurent**, à qui j'associe **Michel Condomines**, pour l'initiation aux analyses U-Th...

Merci à **Simone Pourtalès** et **Olivier Bruguier** pour leur aide précieuse à l'ICP-MS, et merci à **Chantal Douchet** pour la préparation des solutions standard à Lyon.

Cette thèse s'est déroulée au sein du Laboratoire Dynamique de la Lithosphère de l'Université Montpellier II. J'en remercie tous les membres pour leur accueil et leur aide. Merci à **Nathalie Mouly**, **Céline Fabrégat** et **Marie-France Roch** pour leur disponibilité et leur gentillesse... Merci à mes compagnons de bureau, **Arnaud** puis **Sébastien** pour leur soutien et leur bonne humeur...

Je tiens également à remercier toute l'équipe du Département d'Enseignement des Sciences de la Terre et de l'Eau de Montpellier qui m'a fait confiance et m'a permis de goûter aux joies de l'enseignement !!! Merci à mes partenaires de TP première année pour ces bons moments passés ensemble... une pensée particulière pour **Franck Perdieu** qui a débordé de patience ces dernières semaines...

Merci à ma famille et à mes amis pour leur soutien permanent durant ces longues années d'études... merci à mes parents pour, entre autre, la préparation parfaitement réussi de cet apéro de thèse, et la confection de pâtisseries marocaines dignes des meilleurs chefs pâtisseries.

Enfin, merci à celui qui a enduré stoiquement pendant 2 ans les sauts d'humeur d'une thésarde en fin de thèse...

- TABLE DES MATIERES -

INTRODUCTION GENERALE	9
CHAPITRE I : ORIGINE ET TRANSPORT DES SEDIMENTS AUTOUR DE TAIWAN.....	21
Introduction	23
I- Les sources potentielles de sédiments	25
I.1- Taiwan	25
I.2- Le Yangtze et le Huanghe	32
I.3- Les Löss de Chine.....	33
I.4- Le matériel d'origine volcanique.....	35
II- Les facteurs environnementaux.....	36
II.1- Conditions actuelles	36
II.2- Conditions glaciaires	37
Conclusion.....	40
CHAPITRE II : ANALYSES CHIMIQUES ET ISOTOPIQUES	45
Introduction	47
I- Traitement chimique des échantillons	49
I.1- Blancs	49
I.2- Lessivage des sédiments marins	52
I.3- Dissolution des échantillons	55
I.4- Phase résiduelle de la dissolution des silicates.....	57
I.5- Séparation et purification des éléments chimiques.....	66
II- Méthodes d'analyse.....	70
II.1- Analyses chimiques.....	70
II.2- Analyses des compositions isotopiques du Sr.....	73
II.3- Analyses des compositions isotopiques du Pb, Zn et Cu	75
CHAPITRE III : VARIATION GEOGRAPHIQUE DES SOURCES D'APPORTS SEDIMENTAIRES AUTOUR DE TAIWAN (Sr, Pb, Zn)	85
Introduction	87
Article 1 : <i>Strontium, Lead and Zinc isotopes in marine cores as tracers of sediments provenance: a case study around Taiwan orogen</i>	
Abstract	89
I- Introduction	90
II- Location and sampling	94
III- Analytical procedure.....	96
III.1- Dissolution	96
III.2- Ion-exchange separation of Zn, Pb and Sr	97
III.3- Analyses.....	97

IV- Results.....	98
IV.1- Sr and Pb concentrations	99
IV.2- Sr and Pb isotopic compositions.....	100
IV.3- Zn concentrations and isotopic compositions.....	105
V- Discussion.....	108
V.1- Potential source areas.....	108
V.2- The origin of the marine sediments detrital fraction.....	113
V.3- Zn isotopic variations.....	116
VI- Conclusions.....	118
Acknowledgements	119
Conclusion.....	120
CHAPITRE IV : VARIATIONS SEDIMENTAIRES ET ENVIRONNEMENTALES DANS LE BASSIN D'OKINAWA DEPUIS 35ka :ETUDE COUPLEE DES ISOTOPES DU Sr-Pb ET DES ISOTOPES DU Cu-Zn	127
Introduction	129
<i>Article 2 : Coupled Sr-Pb (terrigenous) and Cu-Zn (carbonaceous) isotopic variations in Okinawa Trough sediments over the last 35ka</i>	
Abstract	135
I- Introduction	136
II- Sampling.....	139
III- Analytical procedure.....	141
III.1- Dissolution	141
III.2- Ion-exchange separation	141
III.3- Analyses.....	142
IV- Results and discussion	145
IV.1- Isotopic signatures of potential end-members	148
IV.2- Origin of the bulk carbonate fraction.....	151
IV.3- Pb-Sr and Cu-Zn isotopic variations over the last 35ka	151
V- Conclusions.....	160
Acknowledgements	161
Conclusion.....	162
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	169
BIBLIOGRAPHIE	183
ANNEXES.....	215
Annexe A : concentrations en éléments traces.....	217
Annexe B : concentrations en éléments majeurs.....	237
Annexe C : analyse du ²³⁰ Th en excès.....	249

- INTRODUCTION GENERALE -

I- Origine des sédiments

Une bonne compréhension du système sédimentaire nécessite au préalable de bien contraindre les sources et les modes de transport des sédiments. Ces informations sont essentielles pour toute interprétation paléoenvironnementale fondée sur la fraction terrigène de sédiments marins. Le problème de l'origine du matériel déposé à un endroit précis est très souvent présent dans les études océanographiques. Les caractéristiques chimiques, minéralogiques ou encore les propriétés physiques des sédiments sont autant d'outils couramment utilisés pour différencier les sources d'apports sédimentaires (e.g., Preda and Cox, 2005; Watkins and Maher, 2003; Yen and Lundberg, 2006). Mais il est avant tout important de déterminer quel outil sera le mieux adapté suivant le problème posé, et la région étudiée. Dans le cas de la région de Taiwan, certaines études, basées sur les caractéristiques minéralogiques des sédiments, n'ont pas permis de trancher clairement en faveur d'une ou de plusieurs sources pressenties. Voici un exemple:

La courantologie actuelle de la Mer de Chine du Sud n'est pas bien contrainte. Des modèles existent pour les courants de surface (e.g., Hu et al., 2000) mais en ce qui concerne les courants intermédiaires ou profonds, la littérature est très limitée (Wang, 1990). Une des approches permettant de mieux contraindre les courants est de déterminer l'origine des sources sédimentaires sur différents sites situés dans la Mer de Chine du Sud. Sur des sites localisés au Nord de celle-ci et étudiés grâce aux forages ODP, la source évidente est constituée par le Fleuve des Perles située à l'aplomb des bassins échantillonnés. Cependant, d'autres sources sont envisageables : les autres fleuves du sud du continent (Mékong, Fleuve Rouge, Han Jiang, Min Jiang, Yangtze), l'île de Taiwan et ses fleuves côtiers, l'arc volcanique de Luzon, les fleuves du nord de Bornéo et ceux d'Indonésie. Enfin, des apports éoliens peuvent contribuer d'une façon significative à la sédimentation (Wehausen and Brumsack, 2002). Les observations minéralogiques montrent que le Fleuve des Perles apporte une fraction argileuse majoritairement composée de kaolinite (e.g., Boulay, 2003; Lan et al., 2003; Singer, 1993) tandis que les sédiments des sites ODP n'en contiennent que très peu (Chen, 1978; Tamburini et al., 2003; Trentesaux et al., 2003). Que devient la kaolinite issue du continent et d'où vient la smectite que l'on trouve en abondance dans les sédiments? A l'ouest, la smectite est quasi-absente. Les échantillons du Mékong en contiennent des quantités non négligeables mais les conditions hydrologiques ne sont pas en faveur d'un

transport vers le Nord et ce fleuve se trouve à une très grande distance des sites. L'arc indonésien est un bon pourvoyeur de smectite (associée à la kaolinite) à l'océan mais il est très éloigné. Enfin, l'arc des Philippines et la zone située entre Luzon et Taiwan produisent essentiellement de la smectite jusqu'à des teneurs de 70% (Kolla et al., 1980) ce qui en fait une zone potentielle d'apport de smectite. La minéralogie des argiles seule ne peut donc pas répondre à cette question et ce sont les compositions isotopiques du Strontium et du Néodyme réalisées sur des sédiments décarbonatés qui permettent d'affirmer que les rapports isotopiques des sédiments des sites ODP s'alignent sur une droite de mélange entre un pôle correspondant au Fleuve des Perles et un second pôle formé par les roches volcaniques de Luzon (Boulay, 2003; Boulay et al., 2005).

Cet exemple, pris volontairement dans une région limitrophe de la zone étudiée durant cette thèse, montre clairement l'intérêt d'utiliser les compositions isotopiques en tant qu'outil performant dans la détermination des sources sédimentaires.

II- Les isotopes du Strontium et du Plomb

Durant l'individualisation des divers ensembles de la Terre solide, les éléments pères radioactifs n'ont pas été distribués en proportions équivalentes à leurs éléments fils radiogéniques. Ainsi, si nous considérons un couple isotopique Père/Fils, certains réservoirs terrestres présenteront une proportion élevée d'éléments radioactifs tandis que d'autres réservoirs présenteront au contraire une proportion faible de l'élément père par rapport à l'élément fils. Ces distributions hétérogènes des éléments pères et fils ont entraîné au cours du temps, avec la désintégration des éléments radioactifs, des compositions isotopiques variées pour les éléments radiogéniques dans les différents ensembles de la Terre. Chaque ensemble est ainsi caractérisé par une signature isotopique spécifique, le plus souvent conservée lors des phénomènes de transport et de dépôt. La mesure des rapports isotopiques des éléments radiogéniques permet donc de déterminer de quel type de matériaux proviennent les échantillons analysés. En outre un échantillon provenant d'un mélange de deux sources présentera des rapports isotopiques intermédiaires entre ces deux sources.

L'utilisation des rapports isotopiques du Strontium (Sr) et du Plomb (Pb) s'avère être un moyen efficace pour identifier les sources du matériel détritique déposé dans les océans (e.g., Allègre et al., 1996; Asahara et al., 1995; Biscaye, 1974; France-Lanord et al., 1990; Grousset et al., 1988; Nakai et al., 1993). Nous avons donc tenté de déterminer l'origine des

accumulations sédimentaires autour de la Chaîne de Taiwan grâce à l'analyse isotopique du Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) et du Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$), éléments reflétant les signatures isotopiques des roches dont ils sont issus. L'utilisation couplée des deux systèmes isotopiques permettra d'être beaucoup plus discriminant dans l'identification des sources sédimentaires.

III- Les isotopes du Cuivre et du Zinc

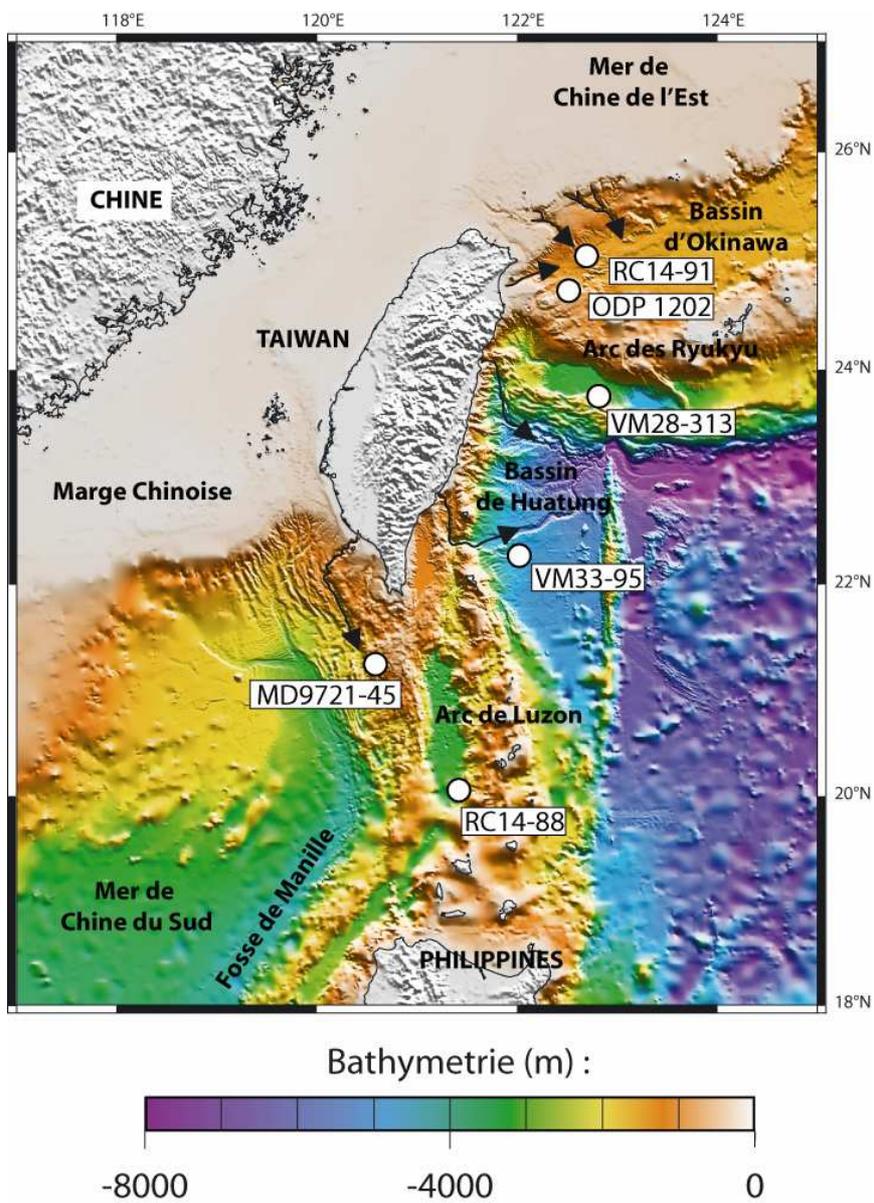
Les développements récents dans les techniques de mesures, et notamment l'avènement des spectromètres de masse à source plasma, secteur magnétique, et collection multiple (MC-ICP-MS) ont permis d'effectuer les premières mesures de compositions isotopiques naturelles du Cuivre (Cu) et du Zinc (Zn) dans divers matériels (Ben Othman et al., 2001; Bermin et al., 2006; Gélabert et al., 2006; Luck et al., 2005; Luck et al., 2003; Maréchal, 1998; Maréchal et al., 1999; Mason et al., 2005; Pichat et al., 2003; Zhu et al., 2000). Ces travaux ont permis de mettre en évidence des variations isotopiques plus ou moins importantes dans les météorites, les roches, le sédiment total et les fractions carbonatées de sédiments, ouvrant ainsi la voie à l'utilisation de ces nouveaux isotopes stables en tant que traceurs géochimiques et biochimiques.

Néanmoins, peu d'analyses isotopiques du Cu et du Zn ont été effectuées dans les sédiments marins. Des analyses isotopiques en Zn ont été effectuées sur la fraction totale de sédiments marins collectés dans des pièges à sédiments situés dans l'océan Atlantique tropical, au niveau du site mésotrophe du programme EUMELI, dans l'océan Pacifique tropical et dans l'océan Pacifique austral (Maréchal et al., 2000). Les deux profils verticaux disponibles montrent des variations de faible amplitude, les valeurs restant dans la gamme des compositions isotopiques du Zn des matériaux terrigènes. Seuls les échantillons superficiels de deux carottes, très riches en matériel biogénique (entre 70 et 80%), montrent des valeurs de compositions isotopiques du Zn enrichies en isotopes lourds comparées aux valeurs caractéristiques du matériel terrigène : ces résultats suggèrent que la fraction biogénique des sédiments enregistre une information différente de celle enregistrée par la fraction terrigène. L'hypothèse d'une limitation de la productivité biologique par les faibles concentrations de Zn dans les eaux de surface a été proposée par Morel et al. (1991). En effet, le Zn fait partie de la catégorie de métaux présents à l'état de traces dans les océans. Les profils verticaux de concentrations du Zn dans l'océan Pacifique Nord (Nozaki, 1997), très semblables à ceux de la Silice (e.g., Bruland, 1980), montrent un appauvrissement important en surface et une

régénération en profondeur ce qui démontre l'implication de cet élément dans les processus biologiques. Cela a d'ailleurs été confirmé par Pichat et al. (2003) : ces auteurs suggèrent que les fortes variations isotopiques en Zn des carbonates marins situés dans des océans équatoriaux durant les derniers 175ka sont directement fonction des variations de productivité biologique.

Figure 0-1

Localisation des différents forages analysés dans cette étude



Ces premiers travaux suscitent de nombreuses interrogations : 1- La composition isotopique du Zn est-elle réellement identique pour tous les matériaux terrigènes ? Si ce n'est pas le cas, dans quelles conditions pouvons-nous observer des fractionnements ? À quoi sont-ils dûs ? Pouvons-nous nous appuyer sur ces variations afin d'utiliser les isotopes du Zn comme traceurs des sources terrigènes ? 2- Pichat et al. (2003) ont mis en évidence des variations importantes de compositions isotopiques du Zn dans la fraction carbonatée de sédiments marins. Cela est-il propre aux sédiments riches en matériel biogénique ? Qu'en est-il des isotopes du Cu, suivent-ils la même tendance ?

Forts des résultats apportés grâce aux isotopes du Sr et du Pb, nous avons donc, dans une deuxième étape, mesuré les compositions isotopiques : 1- du Zn, dans la fraction terrigène des échantillons marins, mais également dans du matériel volcanique et sédimentaire de la Chaîne de Taiwan, afin de déterminer si cet élément peut être potentiellement un traceur des sources sédimentaires ; et : 2- du Cu et du Zn dans la fraction carbonatée des échantillons de deux forages (RC14-91 et ODP 1202D) prélevés dans le Bassin d'Okinawa (Figure 0-1), afin de déterminer quelles informations ces isotopes peuvent nous apporter en terme de variations de productivité primaire ou de variations climatiques dans cette région, durant les derniers 35ka. D'une manière générale, chaque indicateur (proxy) réagit à de nombreux facteurs. Les liens entre ces facteurs sont complexes, car ils sont régis par les interactions entre l'océan, l'atmosphère, et la biosphère. Il paraît donc judicieux de coupler les informations provenant de l'utilisation de traceurs de sources bien connus que sont le Sr et le Pb, avec les résultats obtenus sur de nouveaux proxies que sont le Cu et le Zn, encore relativement peu contraints.

IV- Choix de la zone d'étude

L'île de Taiwan résulte de la subduction récente de la plate-forme chinoise sous l'arc volcanique de Luzon. Les vitesses très importantes de convergence et de surrection en font un objet d'étude exceptionnel : les processus sont encore très actifs, observables à différents stades de déformation du Sud vers le Nord, mais également très rapides. La région de Taiwan est d'ailleurs étudiée par les 4 équipes qui constituent notre laboratoire de recherche : géophysiciens, tectoniciens, sédimentologues et désormais géochimistes sont fédérés depuis plusieurs années autour de ce grand axe de recherche connu internationalement.

Du fait de la forte surrection de la Chaîne, les apports sédimentaires de Taiwan sont très élevés, comme en témoignent les charges particulières importantes des fleuves qui

jalonnent cette île. Ajoutons à cela des apports sédimentaires très importants en Mer de Chine de l'Est via les fleuves Yangtze et Huanghe, sans compter les apports atmosphériques parfois importants provenant de Chine : les taux de sédimentation peuvent atteindre jusqu'à 9m/ka dans les réceptacles sédimentaires situés autour de la Chaîne de Taiwan.

Taiwan est un orogène jeune de 4 Ma (Biq, 1972; Chai, 1972; Ho, 1986; Suppe, 1981; Wu, 1978), tectoniquement très actif, et présentant des taux de dénudation exceptionnels. Au début de notre travail, il a été envisagé de coupler la géochimie isotopique sur les sédiments marins aux modèles tectoniques afin de mieux contraindre la surrection et l'érosion de cette Chaîne : lorsque les taux de surrection et donc d'érosion sont devenus importants, une proportion croissante de sédiments provenant de Taiwan a probablement été accumulée dans les bassins sédimentaires, par rapport à ceux ramenés par les courants et provenant du Fleuve Yangtze, du Fleuve Huanghe et des arcs volcaniques situés au Sud de l'île. Malheureusement, les apports sédimentaires très importants dans cette région engendrent des forts taux de sédimentation. Dans le Bassin d'Okinawa, le forage ODP 1202D (Figure 0-1) est le forage le plus long disponible : il présente un taux de sédimentation moyen de 6m/ka à l'échelle des derniers 60ka (Wei et al., 2005). Ainsi, sur une longueur de forage atteignant les 400m, nous ne pouvons remonter au maximum qu'à 67ka. Un tel forage ne permet donc pas de remonter au début de la formation de la Chaîne, mais il permet une reconstitution à très haute résolution des phénomènes paléo océanographiques, et cela dans une région fortement soumise à l'influence de la mousson asiatique et d'un courant majeur très étudié, le Kuroshio. Nous allons nous concentrer sur les derniers 35ka, car des études préliminaires effectuées sur ce forage (Huang et al., 2005) ont montré la présence d'un niveau turbiditique à 230~280 mètres, déposé vraisemblablement entre 40 et 52ka (Wei et al., 2005).

V- Objectifs et plan du manuscrit

Le but général de cette thèse est donc de déterminer les variations isotopiques en Sr et en Pb dans différentes forages prélevés autour de Taiwan afin d'identifier les différentes sources d'apports mis en jeu à l'actuel, et durant les derniers 35ka. Parallèlement, nous avons cherché à corréliser ces variations avec celles des isotopes du Cu et du Zn dans les fractions carbonatées et du Zn dans les fractions silicatées. Ce manuscrit s'articulera en quatre grandes parties:

- **La première partie** a pour objectif de présenter succinctement les différentes sources

possibles de sédiments autour de Taiwan. Une présentation des paramètres environnementaux de la région étudiée sera également effectuée, sous la forme d'une comparaison entre les conditions actuelles et les conditions lors du dernier maximum glaciaire.

- **La seconde partie** portera sur la présentation des différents outils géochimiques et isotopiques utilisés dans le cadre de cette étude. Ce chapitre constitue un point clé de l'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit, puisque ceux-ci reposent sur la validité des résultats obtenus.

- **La troisième partie** présentera l'interprétation des variations géochimiques et isotopiques actuelles observées entre différentes carottes prélevées autour de la Chaîne de Taiwan (Figure 0-1). L'objectif de ce chapitre, présenté sous la forme d'un article en cours de finalisation (accepté, Chemical Geology) est d'interpréter les variations actuelles des isotopes du Sr et du Pb en termes de variations spatiales des pourcentages d'apports des différentes sources sédimentaires situées autour de Taiwan. Cet article a également pour but de discuter des fractionnements des isotopes du Zn observés, pour la première fois, dans la fraction silicatée de certains échantillons marins. Forts des observations et interprétations faites grâce aux traceurs géochimiques que sont les isotopes du Sr et du Pb, nous avons essayé de corréliser ces dernières avec celles obtenues sur les isotopes du Zn. Cette approche nous a ensuite permis de discuter la possibilité d'utiliser, dans certains environnements précis, les isotopes du Zinc en tant que traceurs de sources sédimentaires.

- **Dans la quatrième et dernière partie**, nous nous intéresserons à l'interprétation des variations géochimiques et isotopiques durant les derniers 35ka, observées sur des échantillons provenant du forage ODP 1202D (Figure 0-1). La dernière période de glaciation a provoqué des changements importants dans les apports sédimentaires des fleuves. D'autre part, la chute du niveau marin pendant le dernier maximum glaciaire, de l'ordre de 120m (e.g., Bard et al., 1990; Fairbanks, 1989), a fortement bouleversé les équilibres sédimentaires en Mer de Chine. L'objectif de ce chapitre, présenté sous la forme d'un article actuellement en préparation, est d'interpréter les variations des isotopes du Sr et du Pb en termes de variations de sources d'apports sédimentaires durant les derniers 35ka et de corréliser ces variations à celles observées pour les isotopes du Cu et du Zn dans la fraction carbonatée de ces mêmes échantillons. Des considérations statistiques (ACP) sur les éléments majeurs, les éléments traces et les isotopes serviront d'introduction à ce chapitre.

- CHAPITRE I -

ORIGINE ET TRANSPORT DES SEDIMENTS

AUTOUR DE TAIWAN

Introduction

Avant de discuter les variations géochimiques et isotopiques enregistrées dans le sédiment, il apparaît nécessaire de commencer ce mémoire par une présentation succincte des différentes sources possibles de sédiments accumulés autour de Taiwan. La première partie de ce chapitre présentera donc, sous la forme d'une synthèse bibliographique, les quatre sources majeures de sédiments identifiées dans la zone balayée par cette étude.

- **Taiwan** : elle est évidemment la première source de sédiments que nous avons prise en compte. Une description succincte du cadre géodynamique et géologique de cet orogène sera présentée.
- **Les fleuves Yangtze et Huanghe** : 2^{ème} et 4^{ème} fleuves du monde en termes de décharge sédimentaire, le Yangtze et le Huanghe sont des sources importantes de sédiments dans la Mer de Chine de l'Est, au Nord de Taiwan.
- **Les Loess de Chine** : ce pôle se doit d'être pris en compte car de nombreux travaux ont démontré la présence non négligeable d'une composante lœssique dans des sédiments du Pacifique Nord (e.g., Blank et al., 1985; Rea and Leinen, 1988). Gao et al. (1992) ont rapporté que les loess pourraient constituer 20 à 70% de l'apport total de matériel dans la Mer Jaune.
- **Le matériel volcanique** : il pourrait provenir de l'arc volcanique de Luzon, qui forme la partie septentrionale de l'archipel des Philippines. Ces sédiments pourraient alors être transportés vers le Nord, à la latitude de Taiwan, grâce au fort courant de surface, le Kuroshio. Une autre source potentielle de matériel volcanique se situe au niveau de l'arc des Ryukyu qui forme la partie méridional de l'archipel du Japon, et qui s'étend de Taiwan jusqu'à l'île Kyushu.

Les facteurs environnementaux tels que le climat, les circulations atmosphériques et océaniques ont un impact direct sur les phénomènes de transport et de dépôt du matériel sédimentaire. La seconde partie de ce chapitre aura ainsi pour objectif une description succincte des données environnementales de cette région du globe à l'actuel et durant la dernière période glaciaire.

I- Les sources potentielles de sédiments

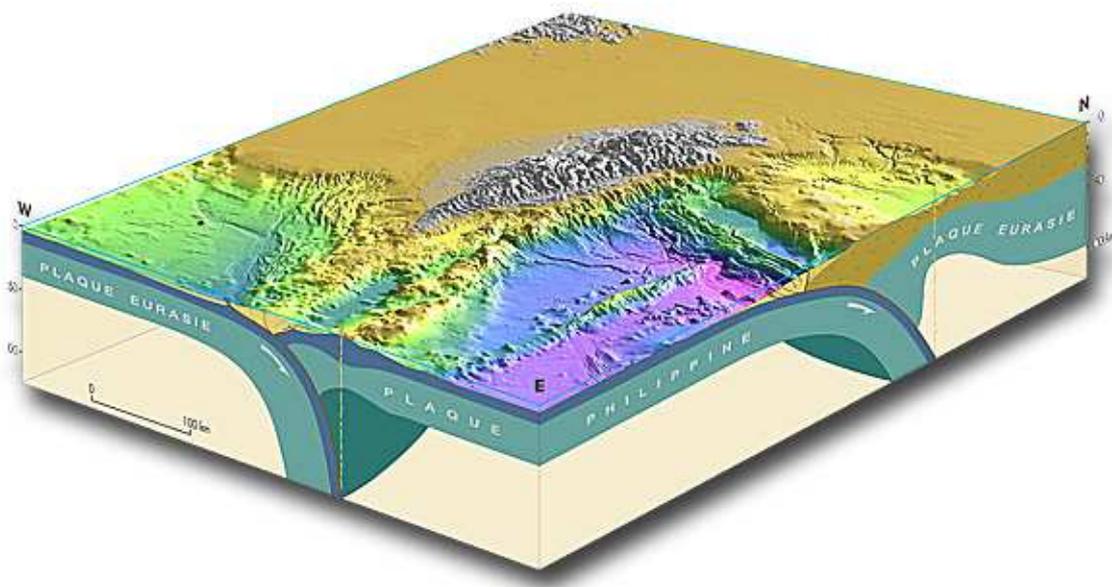
I.1- Taiwan

I.1.1- Contexte géodynamique

L'île de Taiwan correspond à la partie émergée d'un orogène produit par la subduction de la plate-forme chinoise sous l'arc volcanique de Luzon (Biq, 1972; Chai, 1972; Ho, 1986; Suppe, 1981; Wu, 1978). Au sud de Taiwan, au niveau de la Fosse de Manille, la convergence des plaques s'effectue par la subduction vers l'Est de la croûte océanique de la Mer de Chine du Sud (plaque Eurasie) sous l'arc volcanique de Luzon (plaque Philippines). Au niveau de la Fosse des Ryukyu, à l'Est de l'île, c'est au contraire la plaque Philippines qui subduit sous la plaque Eurasie (Figure I-1). Cette subduction a conduit à l'émergence de l'arc volcanique des Ryukyu et à l'ouverture du Bassin arrière-arc d'Okinawa qui se prolonge à terre au Nord-Est de Taiwan (Bowin et al., 1978; Letouzey and Kimura, 1985; Sibuet et al., 1987). La vitesse de rapprochement des deux plaques est d'environ 7cm/an (DeMets et al., 1990; Lallemand et al., 1997; Seno, 1977; Seno et al., 1993).

Figure I-1

Modèle géodynamique de Taiwan (Equipe Tectonique, laboratoire DL, Montpellier)



La présence de ces deux subductions à vergences opposées, qui se connectent à l'île de Taiwan, est bien documentée, notamment par la sismicité, et fait actuellement l'objet d'un large consensus (e.g., Angelier et al., 1986; Font et al., 1999; Rau and Wu, 1995; Teng, 1990; Tsai, 1986; Wu et al., 1997). La marge continentale chinoise au Sud-Ouest de Taiwan est orientée N060° alors que l'arc volcanique de Luzon est orienté N016°. Ainsi, l'obliquité de la limite de plaque a induit une propagation de la collision vers le Sud-Ouest pendant les 4 derniers millions d'années, avec une surrection des terrasses marines, et une érosion associée d'environ 5 à 7 mm/an.

I.1.2- Géologie

Taiwan étant le résultat d'une collision entre deux plaques, l'île présente deux grands ensembles d'affinités géologiques différentes (Ho, 1986): la marge eurasiatique à l'Ouest et l'arc volcanique de Luzon à l'Est. La zone de suture entre ces deux grands ensembles se situe dans la Vallée Longitudinale. Classiquement, L'île de Taiwan peut être divisée en trois grandes unités morfo-structurales (Figure I-2) :

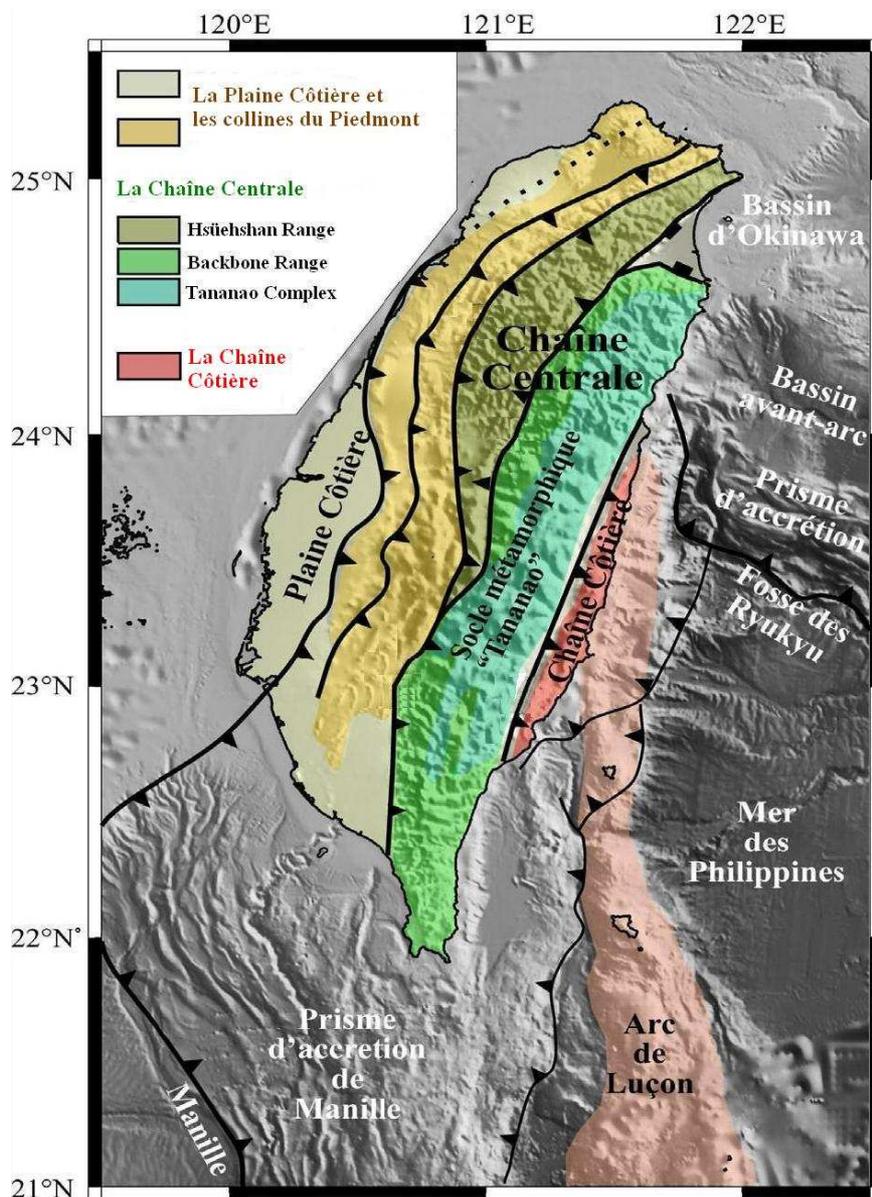
- La Plaine Côtière et les collines du Piedmont (Western Foothills)

La déformation de cette zone est caractérisée par le passage d'une marge continentale (non impliquée dans la collision) à la Chaîne Centrale où la marge, incorporée dans l'orogène, est fortement déformée. A l'Ouest, les premiers indices de déformation dans la marge sont enregistrés en mer dans le détroit de Taiwan (Chang et al., 1983; Huang et al., 1993; Shen et al., 1996). Les profils sismiques et les forages mettent en évidence une réactivation de failles normales en décro-chevauchements dextres, orientées N060° à N110° et héritées de l'ouverture de la Mer de Chine du Sud (Angelier et al., 1990). D'Ouest en Est, le socle est de plus en plus profond, en liaison avec la flexure de la marge consécutive à la collision (Ho, 1971). Cette hétérogénéité de la marge fait que la déformation par réactivation se fait préférentiellement dans les bassins. En allant vers l'Est, cette déformation, impliquant le socle par réactivation, va se superposer à un autre style tectonique, en plis, rampes et chevauchements. Ce style tectonique a été bien mis en évidence par les travaux de Suppe (Suppe, 1983; Suppe, 1987). Il est caractérisé par l'empilement d'écaillés de chevauchement à vergence Ouest, suivant l'orientation générale de la Chaîne. Les chevauchements se concrétisent par la présence de fronts de chevauchement, d'anticlinaux liés aux plis de rampe et de synclinaux d'axes globalement parallèles à l'orientation de la Chaîne. Dans la plaine

côtière, recouverte de sédiments quaternaires, de très faibles variations de topographie (de quelques dizaines de mètres) enregistrent l'initiation des chevauchements les plus externes. Le relief plus marqué des collines du Piedmont est la conséquence de chevauchements bien exprimés qui émergent en surface. Au Sud-Ouest de l'île, le front de déformation se prolonge en mer (Liu et al., 1997) pour rejoindre la Fosse de Manille.

Figure I-2

Les grandes unités structurales de Taiwan (d'après Mouthereau, 2000)



- La Chaîne Centrale

Il s'agit d'un ensemble métamorphique où le socle affleure. Trois unités principales se dégagent de la Chaîne Centrale :

- Le Hsüehshan Range: cette région, située dans la partie Nord de l'île, est constituée d'épaisses formations gréseuses alternant avec des séries schisteuses très redressées. Le degré de métamorphisme augmente en allant vers les unités les plus internes jusqu'au faciès schiste vert. Le chevauchement de Chuchih marque la limite avec les Piedmonts Occidentaux. A l'Est, la région est limitée par la faille de Lishan, interprétée comme un rétro-chevauchement (Lee, 1994).

- Le Backbone Range: cette région s'étend de la péninsule d'Hengchun au Sud, à la plaine d'Ilan au Nord-Est. Elle est constituée de roches métamorphiques d'âge Eocène et Miocène. Les failles de Lishan, et de Laonung, qui bordent de façon rectiligne la plaine de Pintung, limitent la région à l'Ouest. Au Nord-Est, la Chaîne Centrale fait place à la plaine d'Ilan. Cette plaine est une zone en contexte extensif qui prolonge à terre le bassin d'Okinawa (Letouzey and Kimura, 1985).

- Le Tananao complex: situé entre le Backbone Range et la Vallée Longitudinale, cet ensemble est constitué de différentes roches métamorphiques d'âge Paléozoïque à Mésozoïque (Lu and Hsü, 1992). Cette partie interne de la Chaîne Centrale comprend deux unités : la "Tailuko Belt" et la "Yuli Belt" différant par le métamorphisme et l'âge des terrains (Yen, 1963). La bordure Est de ce socle métamorphique, limitée par la Vallée Longitudinale, est rectiligne, suggérant la présence d'une faille à fort pendage.

- La Chaîne Côtière

La Chaîne Côtière diffère fondamentalement des autres unités de Taiwan par ses affinités avec la plaque Philippines. Elle est constituée de roches volcaniques et sédimentaires. Les roches volcaniques les plus anciennes datent du Miocène (Dorsey, 1992).

Nous pouvons y distinguer les formations volcaniques andésitiques (Formation de Tuluanshan), la série du bassin d'avant-arc (Formation de Takangkou) (Huang et al., 1997), et le mélange de Lichi, constitué d'éléments variés provenant à la fois de la marge continentale et de l'arc volcanique (Chang et al., 2001). Sur la bordure Orientale de la Chaîne Côtière, la présence de terrasses marines étagées et basculées a permis de mettre en évidence le

soulèvement holocène de la Chaîne (Liew et al., 1990). Une partie de la déformation liée à la convergence est absorbée à l'Est, en mer (Malavieille et al., 2002).

Les grandes unités sont généralement orientées N020°, parallèlement au grand axe de l'île qui donne la direction structurale marquante de l'orogène. La forme arquée de l'île s'explique bien par l'indentation vers le Nord-Ouest de l'arc volcanique dans la marge continentale Eurasiatique (Lu and Malavieille, 1994). Morphologiquement, le front occidental de la chaîne est large de 80 à 100km, composé de la Chaîne Centrale, des Piedmonts et de la Plaine Côtière, incisés par des rivières dirigées vers le détroit de Taiwan. Ce large front contraste avec la façade orientale de la chaîne assez escarpée.

I.1.3- Relief et Climat

La montagne occupe environ les deux tiers de Taiwan. La Chaîne Centrale possède plus d'une centaine de sommets dépassant les 3000m, le point culminant de l'île étant le Mont Yushan, à 3992m. Le passage de la plaine, au niveau de la mer, aux plus hauts sommets est très rapide, notamment à l'Est de l'île où la transition s'effectue en quelques dizaines de kilomètres. L'érosion, très active, a entaillé de profondes vallées, donnant lieu à des versants très escarpés.

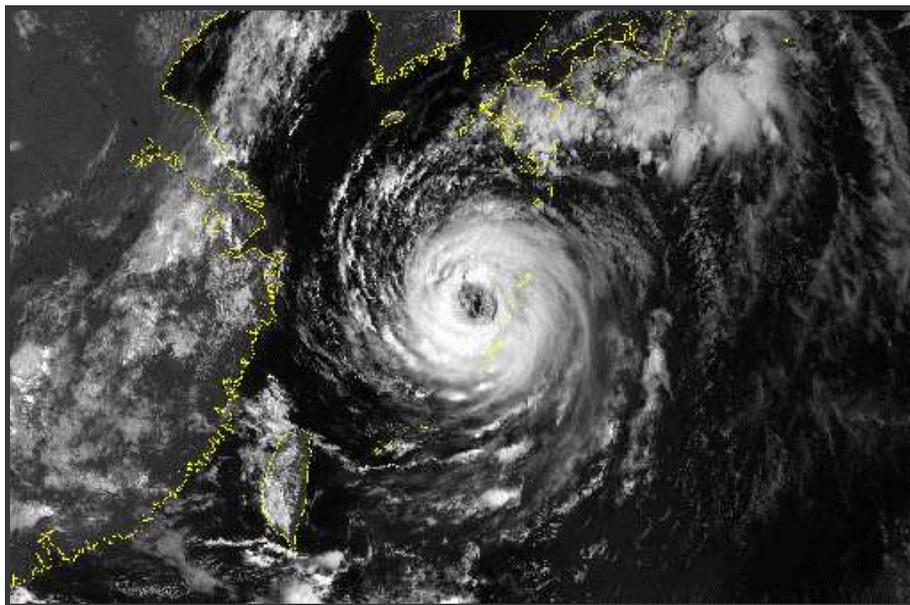
Les régions tropicales sont soumises à un climat dit de mousson. Le terme "mousson", dérivé du mot arabe "mausim", signifie "saison" et désigne tout cycle climatique annuel doté d'une inversion saisonnière des sens des vents (Webster, 1987). Ce phénomène de mousson constitue une des sources principales du transfert de chaleur et d'humidité vers la troposphère et joue un rôle important dans la régulation thermique du climat terrestre. En été, le domaine océanique se réchauffe plus lentement que le continent asiatique. Cela est dû à la capacité calorifique importante de l'eau, à la perte d'énergie lors de l'évaporation des eaux de surface et à la dissipation d'énergie en profondeur, par l'agitation superficielle créée par les vents et les vagues (Webster, 1987). A l'inverse, le continent se réchauffe facilement et renvoie vers l'atmosphère une grande partie de l'énergie solaire qu'il reçoit sous forme de rayonnement infrarouge. Il se crée ainsi une cellule de hautes pressions sur l'océan (air froid) et une cellule de basses pressions sur le continent asiatique (air chaud).

L'île de Taiwan, coupée par le Tropique du Cancer, jouit d'un climat subtropical au Nord et tropical au Sud, avec des températures moyennes comprises entre 14°C en janvier et 28°C en juillet. Le Sud est sensiblement plus chaud que la partie Nord de l'île. L'été, qui

commence en mai et finit en septembre, est en général chaud et humide. L'hiver, court et clément, dure de décembre à février, et les chutes de neige n'atteignent que les sommets les plus élevés de l'île. Les précipitations varient sensiblement avec la saison, l'endroit et l'altitude. Elles atteignent en moyenne 2515mm par an. L'île subit la mousson d'été au Sud et la mousson d'hiver au Nord. Taiwan est généralement frappé chaque été par trois ou quatre typhons provenant du Sud-Ouest (Shieh et al., 1997a), principalement en Août et en Septembre (Photo I-1). Ces typhons lui fournissent une grande partie de ses réserves en eau, mais occasionnent également des dégâts, des inondations et des glissements de terrain.

Photo I-1

Image satellite du Typhon Kirk abordant les côtes de la Chine, le 13 Aout 1996 (données SeaWifs, 1998)



Les forts taux de dénudation physique de Taiwan s'expliquent d'une part par ce forçage climatique exceptionnel, et d'autre part par l'importance des glissements de terrain associés aux tremblements de terre fréquents et de forte magnitude. Des estimations indiquent qu'entre le Pléistocène et l'actuel, ces taux passent progressivement d'environ 500 mg/cm²/an à plus de 1300 mg/cm²/an (Li, 1976).

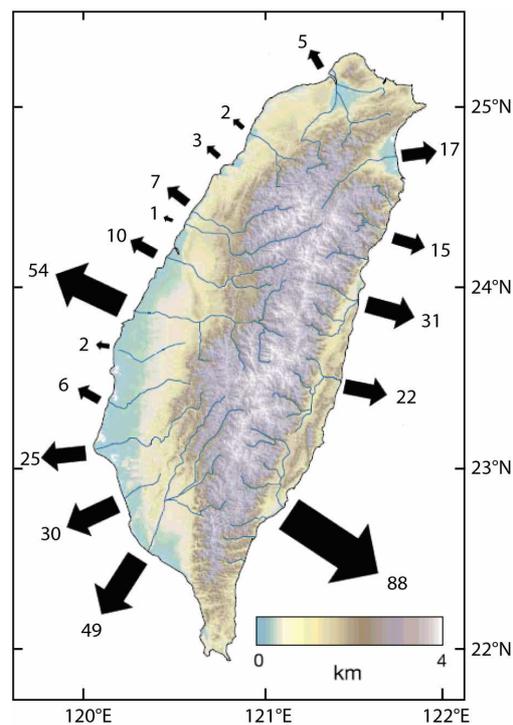
Photos I-2a et I-2b

Photos du lit de la Rivière Liwu (gorges de Taroko, Hualien), montrant la charge alluvionnaire importante de cette rivière (photos prises par l'auteur le 30 Novembre 2005).



Figure I-3

Estimation de la charge particulaire (en Mt/an) des principaux fleuves Taiwanais (modifiée d'après Dadson et al., 2003)



Ces forts taux de dénudation sont directement responsables de la charge particulière considérable des fleuves de Taiwan (Photos I-2). Cette dernière est enregistrée depuis 1970 dans 150 stations réparties sur toute l'île, ce qui donne une base de données unique pour étudier la distribution de l'érosion à l'échelle d'un orogène (Water-Resources-Agency, 1970-2001). Dadson et al. (2003) ont estimé, grâce à ces données, les valeurs moyennes (en Mt/an) des apports sédimentaires en mer de ces fleuves (Figure I-3). Ainsi, les 5 fleuves principaux situés à l'Est de Taiwan apportent environ 173Mt/an de sédiments à la Mer de Chine (Milliman and Meade, 1983), le Fleuve Peinan contribuant à lui seul à plus de 50% de ces apports (88Mt/an).

I.2- Le Yangtze et le Huanghe

La Chine possède plus de cinq mille fleuves et rivières, parmi lesquels figure le Yangtze (Changjiang), le plus long fleuve de ce pays. Il prend sa source dans les hautes montagnes du Tibet, à environ 5100m d'altitude. Après un parcours de plus de 6000km, il se jette dans la Mer de Chine de l'Est à Shanghai. Le débit moyen annuel du fleuve mesuré à l'embouchure est de l'ordre de 30000m³/s (Qin, 1994; Shi et al., 1985), soit environ 950 milliards de m³ par an (Chen et al., 2000). Le Yangtze comporte un régime typique de mousson, avec une saison de crues d'avril à octobre, lorsque tombent plus de 60% des précipitations annuelles. La contribution sédimentaire annuelle du Yangtze à la Mer de Chine de l'Est est actuellement de l'ordre de 500Mt de sédiments (Milliman and Meade, 1983). En prenant une densité moyenne de 1.3 pour le sédiment, Shen et al. (1983) estiment le volume annuel (entre 1958 et 1978) apporté par le fleuve à la Mer de Chine de l'Est à 360 millions de m³. Ces mêmes auteurs estiment que seulement 160 millions de m³ (soit 40% de la charge sédimentaire moyenne annuelle transportée par le fleuve) se déposent directement à l'embouchure, participant à la construction du delta. Les 60% restant sont alors distribués en mer sous l'action des courants océaniques. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Demaster et al. (1985) pour qui approximativement 40% du sédiment sont déposés sur le plateau continental, au dessus de 30°N (à l'embouchure du Yangtze). S'il n'est pas possible de quantifier de façon satisfaisante la contribution sédimentaire du Yangtze à la Mer de Chine de l'Est, les différents travaux montrent unanimement que la sédimentation au-delà du fleuve est très rapide, prenant la forme de barres sableuses et/ou de terrasses tidales. Des études qualitatives (Chen et al., 2000) montrent que le matériel sableux est principalement accumulé dans l'estuaire alors que les sédiments plus vaseux sont dispersés en mer.

D'un bassin versant d'environ 750000km², le Huanghe (ou Fleuve Jaune) prend sa source dans les hautes terres qui bordent le plateau tibétain et parcourt 5460km avant de se jeter dans la Mer de Bohai. Le Huanghe est le deuxième plus grand fleuve du monde en terme de sédiments en suspension avec un apport d'environ 1000Mt par an (Qin, 1994; Saito and Yang, 1995), juste après le complexe Gange-Brahmapoutre. Les études hydrologiques effectuées par Qin (1994) à son embouchure entre 1951 et 1980 montrent une charge moyenne de matières en suspension de 26g/m³. Cette dernière contribue pour environ 5% des apports totaux des fleuves à l'océan mondial. Aujourd'hui les apports du Huanghe à la Mer de Chine de l'Est sont faibles. La contribution sédimentaire est estimée à environ 2% (Demaster et al., 1985; Milliman and Meade, 1983) pour le plateau continental et tout au plus, à 1% des sédiments déposés dans le Bassin d'Okinawa (Saito and Yang, 1995). Cependant, de nombreux écrits chinois rapportent que depuis plusieurs milliers d'années, le Huanghe a changé plusieurs fois de trajet, soit suite à la mise en place de nouvelles contraintes tectoniques soit par méandrisation naturelle. Entre 1400 et 1855 après J.C., par exemple, des écrits rapportent que le Huanghe se déversait directement dans la Mer de Chine de l'Est, avec un apport sédimentaire à l'océan estimé au double de l'actuel (Saito and Yang, 1995). L'ancien delta de ce fleuve offre à l'érosion marine une grande quantité de sédiments.

Il existe une différence énorme entre la nature des terrains affleurant des bassins versants du Yangtze et du Huanghe. Les sédiments de ce dernier (dont le bassin versant est situé juste au nord de celui du Yangtze) proviennent essentiellement de dépôts loessiques, érodés sous un climat froid et aride, lui donnant par là même son nom de « Fleuve Jaune ». Le bassin versant du Yangtze regroupe quant à lui nombre de terrains aux origines très variées. Trois terrains (d'âges Protérozoïque, Trias et Quaternaire) représentent 68% de la surface du bassin versant (Vagner, 2001). Ils présentent un assemblage de granites, de roches ignées et de roches métamorphiques (He and Liu, 1997).

I.3- Les Löss de Chine

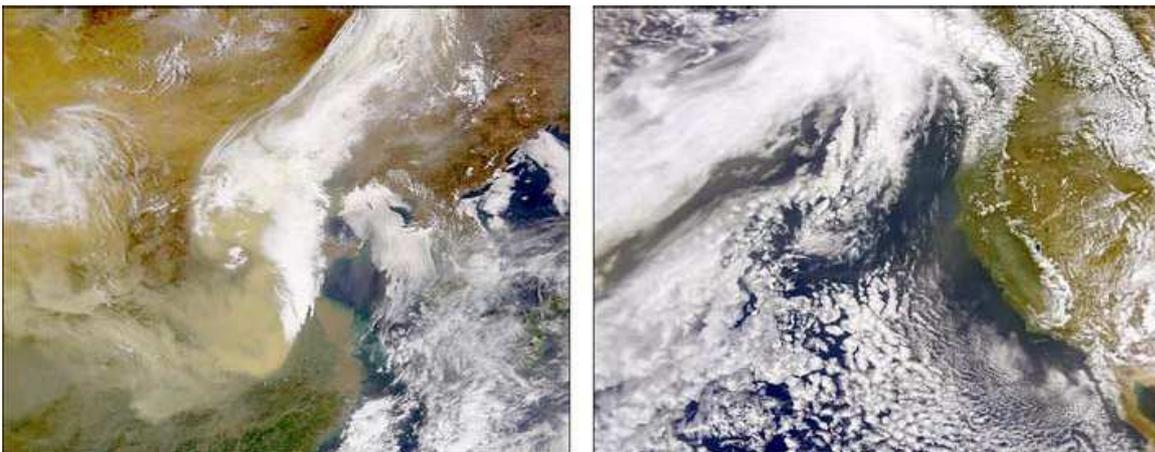
Les importantes formations loessiques du Quaternaire des plateaux chinois sont le résultat d'un climat très différent de l'actuel. Durant les périodes glaciaires, le climat, plus sec, était propice à la dénudation des surfaces et le froid intense faisait disparaître la végétation, détruisant mécaniquement le sol par cryoclastie. A terre, ces dépôts éoliens ont une structure poreuse, sans litage apparent, dont la couleur varie du jaune au brun jaunâtre.

Pecsi (1990) tente une énumération de critères permettant de les reconnaître :

- Ils sont homogènes, poreux, généralement de teinte jaune. Granulométriquement, ils sont constitués de 40 à 70 % en poids par des silts de 10 à 50 μ m.
- Outre les constituants principaux qui sont des grains de quartz (60 à 70% en poids), les loess contiennent des feldspaths, de la calcite et de la dolomite.
- Entre 10 et 25% du poids est représenté par des particules de diamètre inférieur à 2 μ m. La plupart de ces particules sont des argiles avec une prédominance d'illite, suivie par la montmorillonite et la kaolinite. Dans cette même fraction fine, nous pouvons aussi observer d'autres constituants, tels la calcite ou des oxydes de fer. L'une des conditions nécessaires pour avoir formation et accumulation de loess est l'existence d'espaces de déflation, dépourvus de couverture végétale, permettant à l'érosion éolienne de pleinement s'exprimer. Actuellement, il n'existe que peu de régions dans le monde où le vent peut arracher le matériel adéquat à la formation de loess. Cependant, ce phénomène existe sous les conditions climatiques actuelles, comme le montrent les photographies satellites suivantes :

Photo I-3

Images satellites de la progression d'une tempête de poussière (données SeaWiFs, 1998)



Les images SeaWiFs (Photo I-3) montrent le développement d'une grande tempête de poussière en Chine et ses interactions avec le système météorologique global qui entraîne les

particules éoliennes loin dans l'océan Pacifique. Sur l'image de gauche, prise le 16 Avril 1996, nous pouvons observer un nuage jaune-brun proche de la côte au centre de la tempête, poussé par le système de basse pression. L'image de droite, prise 9 jours plus tard, montre l'arrivée de cet événement de poussière le long de la côte Ouest des Etats Unis.

I.4- Le matériel d'origine volcanique

L'archipel des Philippines est un système d'arcs insulaires constitué d'environ 7000 îles. Il est situé à la limite entre la plaque de la Mer des Philippines et la plaque Eurasienne. Les Philippines sont considérées comme dérivant de l'accrétion de plusieurs fragments d'arcs insulaires et de bassins marginaux, assemblés progressivement au cours de nombreux épisodes de subductions et de collisions (Yumul et al., 2003). Luzon représente l'île la plus vaste de cet archipel. L'arc de Luzon, long de 1200km et situé au nord du système, est le seul susceptible de fournir des sédiments. En effet, toute la partie sud de l'archipel n'est pas directement connectée à la Mer de Chine du Sud, mais avec les mers de Sulu et des Célèbes.

Le volcanisme présent sur l'arc de Luzon, encore actif aujourd'hui (éruption du Mt Pinatubo en 1991), est lié à la subduction à vergence Est du bassin de la Mer de Chine Méridionale sous l'île de Luzon au niveau de la Fosse de Manille (Figure 0-1). Celle-ci aurait débuté entre 19 et 17 Ma (Bellon and Yumul, 2000), en succédant à la subduction à vergence ouest de la plaque de la Mer des Philippines sous l'île de Luzon au niveau de la Fosse Philippine. Sibuet et al. (2002) proposent un changement de polarité de la subduction un peu plus tardif, au Miocène moyen (16-15 Ma).

Plus au Nord, l'archipel du Japon appartient à l'ensemble des guirlandes insulaires qui bordent la façade orientale de l'Asie. Il est composé de six segments dont l'archipel des Ryukyu qui fait le lien avec Taiwan. Le Bassin volcanique d'Okinawa est associé à la zone de subduction des Ryukyus, générée par le plongement de la plaque Philippine sous l'Eurasie. A proximité de Taiwan, il s'est formé il y a moins de 2 Ma par déformation cassante de la croûte continentale sous-jacente et nous observons aujourd'hui les premières manifestations volcaniques indiquant une extension active de ce bassin (e.g., Katsura et al., 1986; Kimura, 1985; Letouzey and Kimura, 1986; Sibuet et al., 1987). Le volcanisme récent se manifeste sous forme de rides allongées dans l'axe du bassin, et par une chaîne de volcans sous marins recoupant transversalement le bassin.

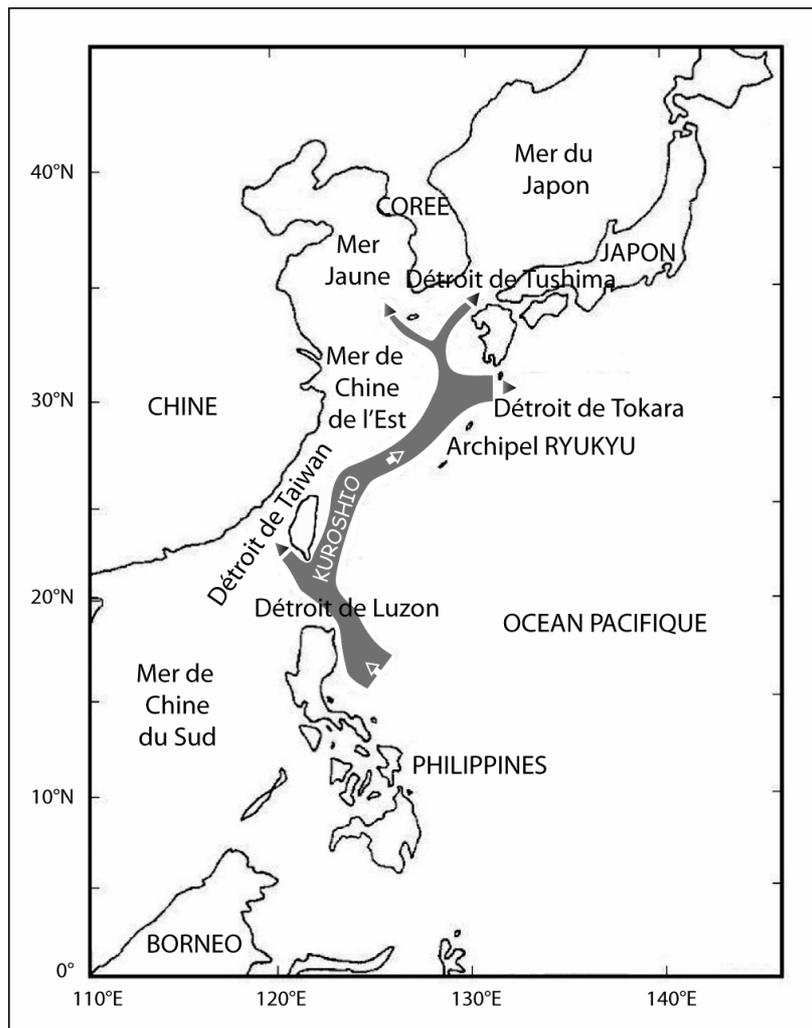
II- Les facteurs environnementaux

II.1- Conditions Actuelles

Dans les régions du Pacifique où l'évaporation excède les précipitations, une masse d'eaux chaudes et salées se forme, c'est le « Pacific Warm Pool ». Soumise à l'action de la circulation océanique globale, elle vient buter contre le continent asiatique. Une partie participe à la formation du courant nord équatorial, contourne les Philippines, et donne naissance au Kuroshio.

Figure I-4

Position du Kuroshio (Vagner, 2001)



Actuellement, l'essentiel du Kuroshio entre en Mer de Chine de l'Est à l'est de Taiwan (Figure I-4). Une branche secondaire contourne Taiwan par l'Ouest et rejoint la Mer de Chine de l'Est par le détroit de Taiwan. Elle forme le « Taiwan Warm Current ». Son débit et sa position par rapport à la côte fluctuent suivant les conditions des vents de surface. Le Kuroshio reste ensuite en contact avec la bordure Est du plateau continental de la Mer de Chine de l'Est. Entre 22°N-25°N, le Kuroshio fait environ 300m d'épaisseur et 170km de large, transportant un volume d'eau par seconde compris entre 15 and 25Sv (Sv : Sverdrup, unité de mesure des transports d'eau dans l'océan, valant $10^6 \text{ m}^3/\text{s}$) (Liang et al., 2003).

Vers 30°N, le Kuroshio se divise en plusieurs branches, à cause du blocage topographique de l'arc des Ryukyu :

- La branche principale du Kuroshio, par le détroit de Tokara, retourne dans le Pacifique.
- Le « Tsushima Warm Current » coule vers le Nord-Est au travers du détroit de Tsushima, entre Japon et la Corée. De façon intermittente, il se déverse dans la Mer Jaune, le long des côtes coréennes (Beardsley et al., 1985).
- Une dernière branche apporte des eaux chaudes et salées à la Mer Jaune.

II.2- Conditions Glaciaires

Durant le Quaternaire, les variations rapides du climat ont profondément changé les environnements des plates-formes continentales. Des études granulométriques, magnétiques ou géochimiques réalisées sur des séries continentales ou marines (e.g., An et al., 1991a; Ding et al., 1999; Lu et al., 2000; Pettke et al., 2000; Rea and Leinen, 1988; Rea et al., 1985; Xiao et al., 1995) démontrent une intensification de la mousson d'hiver par rapport à la mousson d'été lors du dernier maximum glaciaire (Last Glacial Maximum : LGM, ~18ka). Les études réalisées à la fois dans les séries loessiques de Chine (e.g., An et al., 1991a; Kukla et al., 1988) et dans les sédiments du Pacifique (e.g., Rea and Janecek, 1981; Rea et al., 1985) ont mis en évidence, qu'au cours des périodes glaciaires, les flux d'apports éoliens transportés par les vents de la mousson d'hiver étaient plus importants.

Le développement de calottes glaciaires a provoqué un abaissement du niveau marin d'environ 120m, conduisant à l'émergence de la plupart des plateaux continentaux (Bard et al., 1990; Fairbanks, 1989; Lambeck, 1997; Skene et al., 1998) durant la dernière période glaciaire. La Mer de Chine de l'Est (East China Sea, ECS) voit sa taille diminuer de l'ordre de

56% (Vagner, 2001). La Mer Jaune a tout simplement disparue. La chute du niveau marin a sans doute interrompu les échanges avec la Mer de Chine du Sud et la Mer du Japon, transformant l'ECS en un bassin semi fermé. Les seuls échanges qui pouvaient s'opérer avec l'océan ouvert se faisaient à travers l'arc des Ryukyu. La chute du niveau marin a entraîné une modification de la position de l'embouchure des fleuves et notamment de celle du Yangtze. L'hypothèse maintenant unanimement admise est que le fleuve rejoignait le bassin d'Okinawa suivant une trajectoire Nord-Ouest/Sud-Est au LGM (e.g., Li et al., 2000; Li and Li, 1983; Stanley and Chen, 1993). En période de bas niveau marin, plusieurs facteurs s'associent pour provoquer une diminution des précipitations sur le bassin versant du Yangtze : augmentation de la distance avec l'océan et gradient thermique moindre entre continent et océan en été. Cette diminution des précipitations provoque une diminution importante du débit des fleuves et des apports solides à l'océan. Cependant, la disposition géographique des embouchures des fleuves conduit le Bassin d'Okinawa à devenir le principal piège à sédiment, tendant à compenser ainsi cette diminution des apports fluviaux.

Figure I-5

Trajectoire du actuelle Kuroshio et durant le LGM (modifiée d'après Ujiie and Ujiie, 1999)



La trajectoire du Kuroshio durant cette période de bas niveau marin reste controversée (Kawahata and Ohshima, 2004; Sawada and Handa, 1998; Ujiie and Ujiie, 1999; Xu and Oda, 1999). Des travaux effectués sur l'assemblage de foraminifères planctoniques dans l'ECS ont indiqué que le courant de Kuroshio ne traversait pas l'ECS durant le LGM mais qu'il était dévié à l'Est au niveau de l'arc des Ryukyu (Ahagon et al., 1993; Ujiie et al., 1991; Ujiie and Ujiie, 1999; Ujiie et al., 2003) et cela en raison de l'existence d'une barrière topographique (Figure I-5).

Cette hypothèse repose sur une diminution de l'abondance de *Obliquiloculata Pulleniatina* (*O. Pulleniatina*), une espèce indicative du courant de Kuroshio. Cependant, Xu and Oda (1999) suggèrent que le Kuroshio traversait la ECS durant le LGM, en raison de la présence de l'espèce *Neogloboquadrina Dutertrei* (*N. Dutertrei*), qui est également représentative de ce courant. Ils expliquent la différence observée entre les fréquences de *N. Dutertrei* et de *O. Pulleniatina* en termes de gammes de tolérance à la température (*N. Dutertrei*: 10-30°C ; *O. Pulleniatina*: 18-30°C). Jian et al. (2000b) expliquent que la baisse de l'abondance de *O. Pulleniatina* à cet intervalle est liée à une réduction de l'influence du Kuroshio et un renforcement de l'influence des eaux côtières, probablement reliés à la mousson d'hiver.

Ijiri et al. (2005) ont effectué des analyses sur le forage MD9821-95, situé sur la bordure Est du courant actuel de Tsushima. Ils montrent que *O. Pulleniatina* est quasiment absente durant le LGM, tandis que *N. Dutertrei* reste abondante dans tout le forage. Ils estiment que, durant le LGM, la Température de Surface (Sea Surface Temperature, SST) était de 19°C, début Juin. Ainsi, il est très probable que durant l'hiver glacial, la SST ait été inférieure à 19°C. Ces observations semblent soutenir les hypothèses de Li et al. (2001b) et Xu and Oda (1999) qui suggèrent que *O. Pulleniatina* ne pouvait pas vivre dans le bassin d'Okinawa durant le LGM, car la SST était trop basse pour cette espèce. De plus, les analyses de pollens faites par Kawahata and Ohshima (2004) dans le forage MD9821-95 ont montré la présence de *Phyllocladus* de 25 à 8ka, période qui comprend le LGM. Cette espèce de pollen, actuellement présente en Nouvelle-Guinée, Indonésie, et Philippines, a très probablement été transportée du secteur tropical à l'ECS par le courant de Kuroshio pendant le LGM. Ces travaux récents laissent supposer que le Kuroshio n'a pas, comme proposé pour la première fois par Ujiie et al. (1991), dévié de sa trajectoire durant le LGM, mais qu'au contraire, il traversait la Mer de Chine de l'Est, son influence étant toutefois fortement réduite.

Conclusion

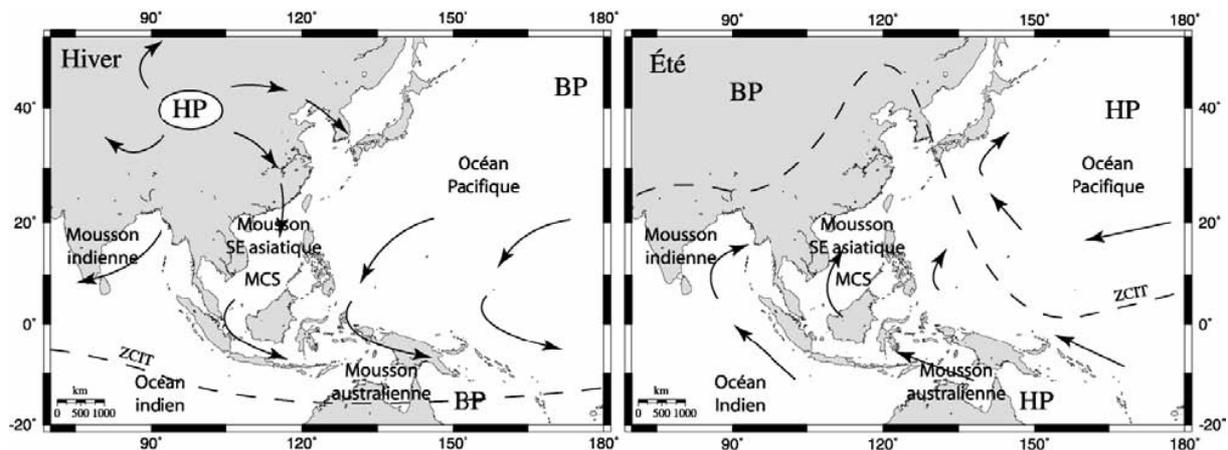
Sur la base des contraintes géographiques et courantologiques, quatre grandes sources majeures de sédiments ont été distinguées. Les caractéristiques géochimiques et isotopiques de ces sources sont reportées et discutées dans le Chapitre III.

1- Taiwan est la première source majeure considérée du fait de sa proximité à la zone d'étude, mais aussi du fait du fort taux d'érosion de cette chaîne.

2- Les Fleuves Huanghe et Yangtze sont susceptibles de contribuer à la charge particulaire déversée dans le Bassin d'Okinawa à la faveur de canyons incisant la plate forme continentale.

Figure I-6

Représentation schématique des localisations des trois principaux systèmes mondiaux de mousson et des directions et sens des vents dominants en hiver et en été. ZCIT : Zone de Convergence Intertropicale ; HP : Hautes Pressions ; BP : Basses Pressions (d'après Boulay, 2003)



3- Les Loess de Chine seront également pris en compte: en effet, l'apport atmosphérique en Mer de Chine est connu pour être important, d'autant plus lors de la mousson SE asiatique d'hiver (Figure I-6) engendrant des vents venant du Nord, froids, secs et chargés de particules

finer. Ce matériel peut également être apporté dans la région de Taiwan via le Fleuve Huanghe. En effet, la charge sédimentaire de ce fleuve résulte à 90% de l'érosion physique des plateaux loessiques du nord de la Chine (Ren and Shi, 1986).

4- L'arc de Luzon, situé au Sud-Est de Taiwan est considéré comme une source potentielle de sédiments volcaniques, du fait de la présence du courant de surface Kuroshio, susceptible de transporter du matériel arraché à l'arc.

Les conditions climatiques durant la dernière période glaciaire ont engendré de profonds bouleversements en Mer de Chine : augmentation de l'intensification de la mousson d'hiver, émergence des plates formes continentales, diminution de l'influence du Kuroshio en Mer de Chine de l'Est. Ces bouleversements ont-ils été enregistrés dans les sédiments du Bassin d'Okinawa ? Des modifications importantes en termes de variations des sources sédimentaires peuvent-elles être mises en évidence grâce aux isotopes du Sr et du Pb ? Quelle influence les variations climatiques durant le dernier maximum glaciaire ont-elles eu sur les signatures des isotopes du Cu et du Zn ? Ont-elles engendré des fractionnements plus importants, moins importants ou identiques par rapport à l'actuel ? C'est à ces questions que nous allons tenter de répondre dans le Chapitre IV.

- CHAPITRE II -

ANALYSES CHIMIQUES ET ISOTOPIQUES

Introduction

Nous allons exposer dans ce chapitre les grands traits de la technique de séparation et d'analyse isotopique du Strontium (Sr), du Plomb (Pb), du Cuivre (Cu) et du Zinc (Zn). Ce chapitre constitue un point clé de l'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit, puisque ceux-ci reposent sur la validité des résultats obtenus : représentativité, reproductibilité et précision.

L'analyse conventionnelle par spectrométrie de masse à thermo-ionisation et multi-collection (TIMS) produit des résultats très satisfaisants pour les isotopes du Sr et du Pb. En effet, l'étude isotopique de ces deux éléments nécessite une précision analytique de l'ordre de 1 à 5 unités sur la cinquième et la troisième décimale, respectivement. Depuis plusieurs dizaines d'années maintenant ces barres d'erreur sont accessibles avec ce type de spectromètre. Dans le cas du Cu et du Zn, la spectrométrie de masse à thermo-ionisation produit des résultats avec une précision inadéquate. La précision des mesures, de l'ordre de 1.5 pour mille par unité de masse (Rosman, 1972; Shields et al., 1965; Walker et al., 1958), ne permet pas l'observation de très faibles fractionnements isotopiques. De plus, l'échantillon, déposé sur un filament parcouru par un courant électrique, est porté à une température d'environ 2700°C, trop peu élevée pour ioniser efficacement le Cu et le Zn. Le développement d'une nouvelle génération d'ICP-MS, qui combine la souplesse et la rapidité d'ionisation d'une source plasma avec la précision d'un spectromètre de masse à multi-collection, permet de réaliser des mesures isotopiques dont la précision et la justesse rivalisent avec celles obtenues en TIMS mais sur une panoplie d'éléments chimiques beaucoup plus large, et avec une rapidité bien plus grande. Des éléments difficiles à analyser en TIMS, tels que le Cu ou le Zn, sont désormais accessibles en MC-ICP-MS. D'autres éléments comme le Pb, analysables en TIMS, peuvent être analysés en MC-ICP-MS beaucoup plus facilement et plus rapidement. Nous utiliserons pour la mesure du Cu, du Zn et du Pb ce type de spectromètre (ENS Lyon), que nous détaillerons plus en détail dans les paragraphes suivants.

Ce chapitre s'articule autour de deux volets : le premier décrit le protocole de dissolution des échantillons puis de séparation chimique des éléments, et le second présente l'ensemble des méthodes d'analyses, à la fois chimiques et isotopiques.

Photo II-1

Présentation de la salle blanche (laboratoire DL), Montpellier



I- Traitement chimique des échantillons

I.1- Blancs

Le risque de contamination des échantillons dans le laboratoire est l'un des obstacles majeurs rencontré lorsque nous travaillons sur des éléments trace et ultra-trace. L'analyse des isotopes du Cu et du Zn, au même titre que du Sr et du Pb, requiert de travailler dans un environnement exempt de contaminations intérieures et extérieures. De nombreux matériaux contiennent des quantités non négligeables de Zinc, notamment d'oxyde de Zinc, présent dans les peintures, les revêtements de sols, les équipements électriques et les matières plastiques. Tous ces matériaux sont susceptibles d'être présents au sein de la salle blanche. A moindre degré, le Cuivre est également sujet à des contaminations, car présent dans nombre de matériaux d'usage courant (alliage en laiton, fils électriques...). Le traitement des échantillons (lessivage, dissolution et séparation chimique) a donc lieu dans une salle blanche climatisée, à air filtré, la manipulation des échantillons se faisant sous hotte à flux laminaire (Photo II-1).

I.1.1- Lavage du matériel

Le matériel en Polypropylène et en Téflon[®] est mis en lavage dans un mélange HNO₃/HCl (« eau régale ») durant 48 heures. Les réactifs utilisés pour le premier lavage sont des acides RECTAPUR[™]. Le matériel est ensuite rincé à l'eau MilliQ[®], puis remis en lavage à chaud dans une solution d'HNO₃ NORMAPUR[™] dilué. Après un second rinçage à l'eau, la dernière étape consiste en un lavage à chaud durant plusieurs jours dans une solution diluée d'HNO₃ NORMAPUR[™] distillée.

I.1.2- Mesure des blancs

Les teneurs en Cu, Zn, Sr et Pb des différents blancs ont été mesurées sur les ICP-MS VG PlasmaQuad de Montpellier (ISTEEM) et VG X7 CCT de Lyon (ENS).

- Blancs des différents réactifs

Nous utilisons des acides NORMAPUR[™] distillés une fois, dans la salle blanche, dans des bouteilles en Téflon[®] à une température inférieure à la Température d'ébullition (« sub-boiled »). Lorsque de l'eau doit être mise en contact direct avec l'échantillon, nous utilisons de l'eau déionisée MilliQ[®] distillée, de façon à diminuer le risque de contamination. Les concentrations en Cu, Zn, Pb et Sr de ces réactifs sont reportées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1

Concentrations (en ppb) en Cu, Zn et Pb mesurées dans les réactifs utilisés lors du traitement chimique des échantillons

Réactifs	[Cu]	[Zn]	[Pb]
HNO ₃ (15N)	< 0.1	< 0.01	< 0.01
HCl (7N)	< 0.01	< 0.10	< 0.01
HBr (9N)	< 0.01	< 0.70	< 0.02
HF	< 0.01	< 3.00	< 0.01

- Blancs salle de chimie

Régulièrement des blancs « salle de chimie », qui consistent à analyser le degré de pureté de la salle sous les hottes à flux laminaire, ont été effectués. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau II-2.

Tableau II-2

Quantités (en ng) de Cu, Zn, Pb et Sr récupérées en une journée dans un bécher ouvert disposé sous les trois hottes principales de la salle blanche

Réactifs	Cu	Zn	Pb	Sr
Petite hotte « gauche »	< 3.0	< 6.3	< 0.1	< 0.3
Grande hotte	< 0.1	< 2.4	< 0.1	< 0.1
Petite hotte « droite »	< 0.5	< 4.5	< 0.1	< 0.1

Ainsi, il est indispensable d'ouvrir le moins longtemps et le moins souvent possible les béchers sous ces hottes, afin d'éviter notamment les contaminations en Cu et en Zn. Lorsqu'il est nécessaire d'évaporer les solutions, nous disposons les béchers, ouverts, sur des

plaques chauffantes situées dans des compartiments fermés et protégés, dont les blancs en Cu et en Zn durant une nuit sont inférieurs à 0.01 et 0.1ng, respectivement.

- Blancs matériels

Quelques tests ont également été effectués sur le matériel couramment utilisé pour le traitement chimique des échantillons. Les résultats sont reportés dans le Tableau II-3.

Tableau II-3

Quantités (en ng) de Cu, Zn, Pb et Sr récupérées dans 1 ml d'acide nitrique concentré laissé au contact de matériels couramment utilisés pour le traitement chimique des échantillons

Réactifs	Cu	Zn	Pb	Sr
Béchers Téflon [®] PFA	< 0.4	< 0.1	< 0.1	-
Gants Maxter [®]	< 1.1	< 76	< 1.2	-
Tubes à centrifuger PP	< 0.1	< 5.4	-	< 0.1

Une contamination provenant des béchers n'est donc pas à craindre. Néanmoins, les mauvais résultats obtenus sur les gants bleus de type « maxter » nous ont conduit à rechercher des gants présentant de meilleurs blancs de Zn : ainsi, des gants en vinyle mieux adaptés ont été utilisés par la suite lorsque nous avons effectué la chimie de séparation de cet élément. Les blancs obtenus sur les tubes à centrifuger sont également discutables en Zn. Toutefois, il faut noter que ces tests ont été effectués à l'aide d'acide nitrique concentré laissé dans le tube durant plusieurs heures. Or l'étape de centrifugation ne dure que quelques minutes, ce qui minimise les risques de contamination. De plus, elle ne s'effectue que rarement avec un acide concentré. Il a, par contre, été exclu de stocker les fractions de Zn dans ce type de tubes.

- Blancs chimie

Ce test consiste à effectuer une chimie de séparation du Pb, du Sr, du Cu et du Zn mais sans échantillon, de récupérer la fraction éluée et de l'analyser de façon à vérifier que :

- 1- la « contamination » inévitable en ces éléments liée à l'utilisation des acides est insignifiante ;
- 2- aucune contamination n'a eu lieu durant le protocole de séparation de ces

éléments. Les résultats sont reportés dans le Tableau II-4.

Tableau II-4

Quantités (en ng) de Cu, Zn, Pb et Sr récupérées lors du protocole de séparation chimique de ces éléments

Réactifs	Cu	Zn	Pb	Sr
Blanc chimie Sr	-	-	-	< 0.3
Blanc chimie Cu	< 2.0	< 13.1	-	-
Blanc chimie Zn	< 0.1	< 6.2	-	-
Blanc chimie Pb	-	-	< 0.1	-

Les blancs totaux moyens pour la chimie du Cu, Zn, Pb et Sr sont donc inférieurs à 2, 6, 0.1 et 0.3ng, respectivement.

I.2- Lessivage des sédiments marins

Les sédiments se présentent sous forme de boue et de sable. Il est avant tout nécessaire d'en extraire le maximum d'eau de mer afin d'éviter l'influence des éléments abondants (Na, Mg, Cl, SO₄, Sr...) présents dans celle-ci. Pour ce faire, nous avons enlevé l'eau de mer des sédiments par plusieurs cycles de lessivage à l'eau MilliQ® et centrifugation (solutions de rinçage 1, 2 et 3). Cette procédure a été effectuée sur environ 10g de sédiment humide. De façon à bien contraindre le cycle de lavage nécessaire et suffisant pour éliminer l'eau de mer des sédiments, nous avons récupéré les solutions de rinçage de certains échantillons, afin de procéder à l'analyse des isotopes du Sr et des éléments en trace.

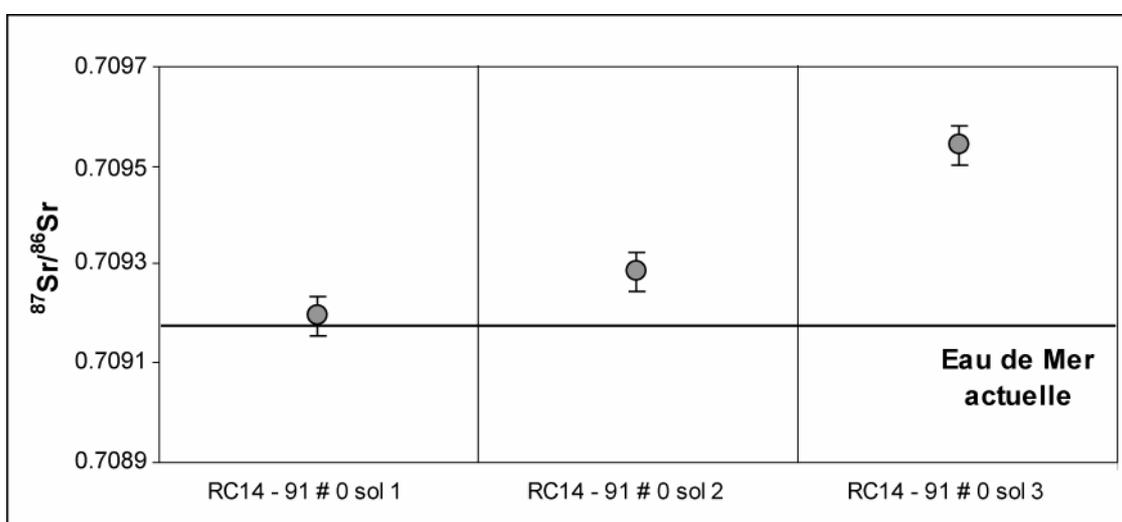
I.2.1- Composition isotopique en Sr

Les analyses isotopiques en Sr des solutions de rinçage de l'échantillon RC14-91#0 (Figure II-1) montrent une nette augmentation du rapport isotopique en Sr de la solution de rinçage 3. Les solutions de rinçage 1 et 2 de cet échantillon ont par contre un rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr très proche du rapport actuel de l'eau de mer (0.70918 ; Dia et al., 1992). Notons tout de même une légère augmentation du rapport isotopique en Sr de la solution 2 par rapport à la

solution 1. Lors du troisième rinçage, il semblerait que nous commençons à lessiver légèrement le sédiment, les particules les plus fines passant en solution et engendrant une augmentation du rapport isotopique en Sr.

Figure II-1

Rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurés dans les solutions de rinçage 1 (sol 1), 2 (sol 2) et 3 (sol 3) de l'échantillon RC14-91#0



Nous avons calculé la proportion de sédiment lessivée expliquant de telles compositions isotopiques dans les solutions de rinçage 1, 2 et 3. Les valeurs utilisées dans ce calcul sont les suivantes :

- Eau de mer : une composition isotopique en Sr de 0.70918 et une concentration en Sr de 8ppm (Li, 1982).
- Echantillon total RC14-91#0 : une composition isotopique en Sr de 0.71485 et une concentration en Sr de 144ppm (valeurs recalculées à partir des données obtenues sur les fractions carbonatées et silicatées).

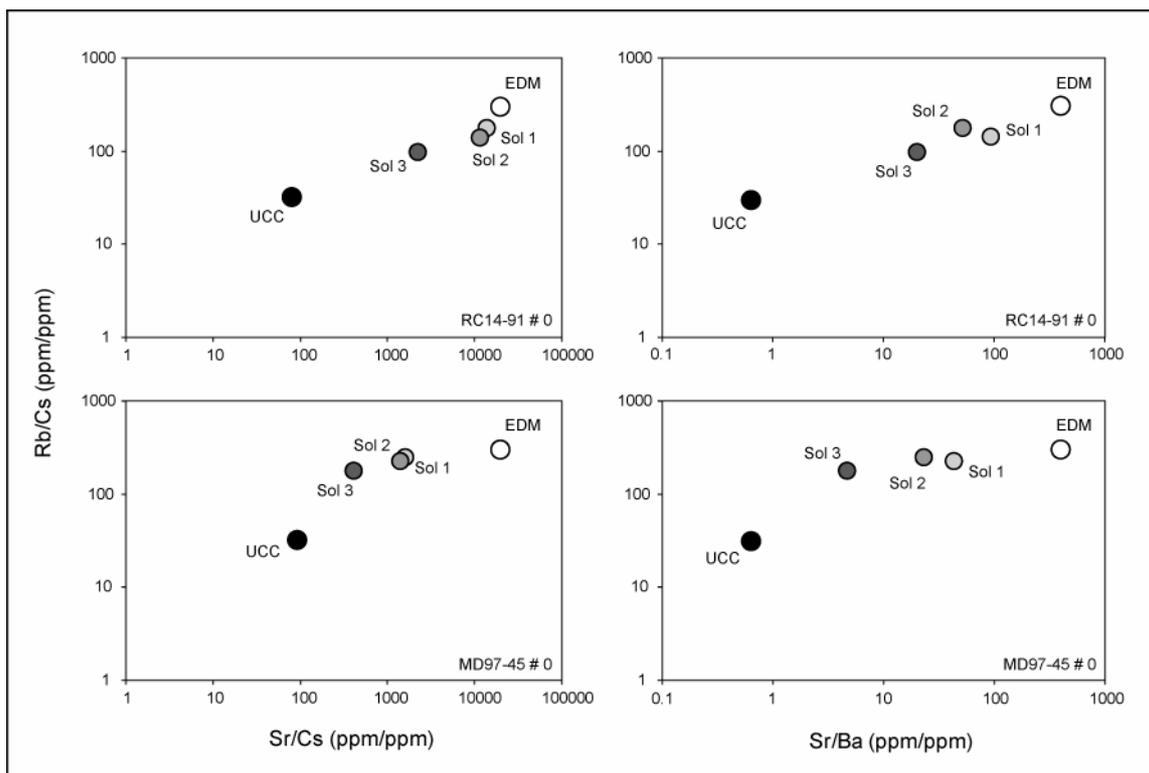
Les résultats montrent que nous avons lessivé au total moins de 0.1% de sédiment lors des procédures de lessivage 1 et 2. Nous avons ensuite lessivé environ 0.4% de sédiment lors du troisième rinçage.

I.2.2- Rapport de concentration en alcalins et alcalino-terreux

Nous avons également mesuré les concentrations en alcalins et alcalino-terreux des solutions de rinçage sur deux échantillons actuels (RC14-91#0 et MD97-45#0), puis comparé ces valeurs avec la moyenne des valeurs pour l'eau de mer actuelle (pôle EDM ; Li, 1982) et la moyenne des valeurs pour la croûte continentale supérieure (pôle UCC ; Taylor and McLennan, 1995). Les résultats sont reportés sur la Figure II-2 (échelles logarithmiques).

Figure II-2

Rapports Rb/Cs vs Sr/Cs et Rb/Cs vs Sr/Ba mesurés dans les solutions de rinçage 1 (sol 1), 2 (sol 2) et 3 (sol 3) des échantillons RC14-91#0 et MD97-45#0



Les rapports Rb/Cs, Sr/Ba et Sr/Cs de la solution de rinçage 3 des deux échantillons analysés tendent vers des valeurs de type croûte continentale supérieure, tandis que les rapports mesurés dans la solution 1 et 2 restent proches des valeurs actuelles de l'eau de mer. Ces résultats vont dans le même sens que ceux obtenus grâce aux isotopes du Sr.

Nous avons donc décidé de ne procéder qu'à deux rinçages successifs du sédiment marin, de façon à enlever en totalité l'eau de mer, sans risquer de lessiver les particules les plus fines des sédiments.

I.3- Dissolution des échantillons

I.3.1- Sédiments marins

Les sédiments marins contiennent principalement des carbonates (d'origine biogénique et/ou terrigène) et des silicates, que nous nommerons respectivement, par la suite, lessivats et résidus. Après avoir prélevé 2g de sédiment total rincé et séché, pour l'analyse des éléments majeurs, du carbone total et du carbone inorganique (analyses effectuées par le SARM, Nancy), nous avons effectué la séparation de ces deux fractions, de façon à contraindre plus précisément l'origine de ces deux types de matériel.

La dissolution de la phase « carbonatée » s'effectue par un lessivage à l'aide d'acide chlorhydrique 0.5N durant 1 heure. Cette étape inclut aussi, s'ils sont présents, la dissolution de certains hydroxydes (Fe, Mn), de la matière organique et des débris organiques phosphatés, finement divisés, notamment de l'apatite biogénique (Asahara et al., 1995). Après centrifugation, le lessivat est récupéré, évaporé et une aliquote est reprise dans de l'acide nitrique pour l'analyse à l'ICP-MS.

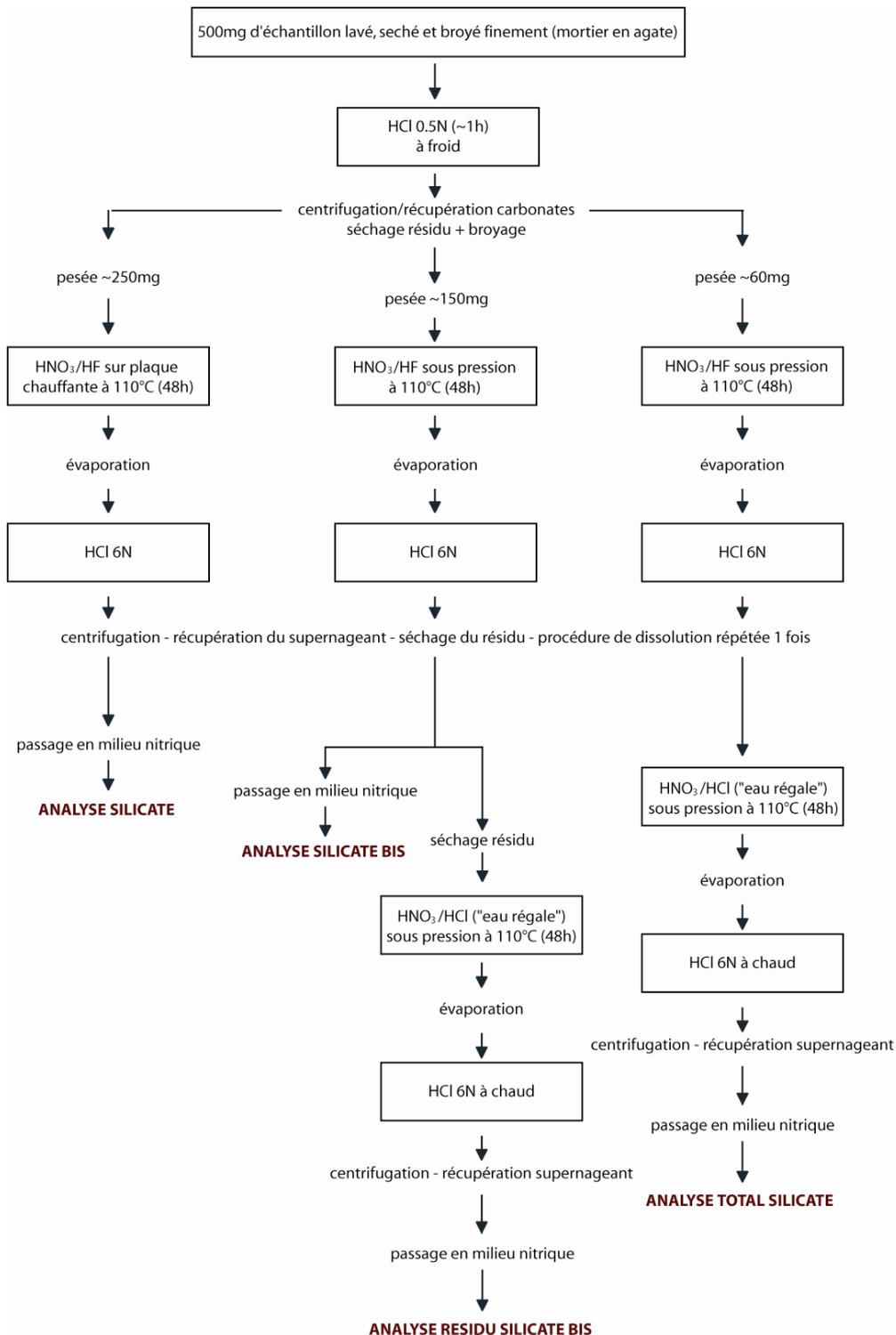
Le résidu de la dissolution des carbonates est, après évaporation, dissous sur plaque chauffante (110°C) dans un mélange HNO₃/HF pendant 48h. La quantité de poudre attaquée (~250mg) étant relativement importante, nous avons ensuite ajouté 1ml d'HCl 6N, centrifugé, récupéré le surnageant puis procédé à une nouvelle dissolution du résidu (HNO₃/HF). Le surnageant de cette seconde dissolution est rajouté au premier, une aliquote est alors prélevée pour l'analyse des concentrations à l'ICP-MS (fraction « silicate » ; Figure II-3).

I.3.2- Roche totale

Les roches totales analysées dans cette étude (roches sédimentaires et andésites de Taiwan), ont été préalablement rincées à l'eau MilliQ[®] distillée pour s'affranchir de toute pollution de type anthropique, puis broyées finement dans un mortier en agate et dissoutes à chaud dans un mélange HNO₃/HF pendant 48 heures. De la même manière que pour le résidu des sédiments marins, nous avons ensuite ajouté 1ml d'HCl 6N, centrifugé, récupéré le surnageant puis procédé à une nouvelle dissolution du résidu (HNO₃/HF).

Figure II-3

Résumé des différentes étapes de dissolution des fractions « silicate », « silicate bis », « résidu silicate bis » et « total silicate »



I.3.3- Particulaire de rivière

Les échantillons de particulaire (Rivière de Peinan) ont subi au préalable une décontamination afin d'éliminer toute pollution de type anthropique (Ng and Patterson, 1982; Shirahata et al., 1980). Cette décontamination, à l'aide de 3ml d'acide bromhydrique 0.5N, a duré 3 heures. Après centrifugation, le résidu a été séché, puis dissous de la même manière que les roches totales de Taiwan.

I.4- Phase résiduelle de la dissolution des silicates

Bien que les alcalins et alcalino-terreux soient des éléments très solubles, nous avons obtenu pour les fractions silicatées des échantillons marins des concentrations en ces éléments anormalement faibles, ce qui laisse suggérer une perte partielle de ces éléments lors du traitement chimique des échantillons. Les travaux de Langmyhr and Kringstad (1966) et Croudace (1980) ont montré que certains éléments majeurs, tels que le Na, Mg, Ca, Fe ou encore Al, restent piégés dans les composés insolubles de fluorure qui se forment inévitablement du fait d'une dissolution par l'acide fluorhydrique (HF). Yokoyama et al. (1999) ont montré que ces composés de fluorures peuvent également engendrer le piégeage d'éléments traces, dont notamment le Rb, Sr, Y, Cs, Ba, Pb, Th, U et les Terres Rares. Ils réussissent à éviter le piégeage de ces éléments dans ces fluorures en utilisant de l'acide perchlorique (HClO₄). En effet, la dissolution d'un échantillon dans un mélange de HClO₄ et HNO₃ est connue pour éliminer, à haute température, efficacement les fluorures insolubles : cette méthode est d'ailleurs utilisée par beaucoup de géochimistes (e.g., Burnett and Wasserburg, 1967; Croudace, 1980; Manhès et al., 1984; Yoshikawa and Nakamura, 1993). Néanmoins, l'acide perchlorique est plus dangereux à manipuler et beaucoup plus difficile à purifier que l'acide nitrique ou chlorhydrique, ce qui pose un problème lorsqu'il est nécessaire de travailler le plus proprement possible sur les isotopes d'éléments traces. Nous avons donc :

- 1- vérifié qu'un piégeage de certains éléments traces a bien eu lieu dans le précipité de fluorures ;
- 2- essayé de déterminer un protocole de remise en solution de ces éléments sans utiliser d'acide perchlorique.

Des tests complets (mesures de concentrations et de rapports isotopiques) ont été effectués sur les échantillons VM33-95#2, VM28-313#1, RC14-91#2 et MD9721-45#2.

Tableau II-5

Quantités (en µg) récupérées dans les différentes fractions analysées

Nom de l'échantillon	Cu	Zn	Rb	Sr	Pb
(VM33-95#2) silicate bis	2.5	10.7	2.8	0.6	0.7
(VM33-95#2) résidu silicate bis	0.1	1.2	1.1	4.1	0.3
(VM33-95#2) total silicate calculé	2.6	11.9	3.9	4.7	1.0
(VM28-313#1) silicate bis	3.3	11.4	1.3	1.1	0.7
(VM28-313#1) résidu silicate bis	0.1	1.3	1.8	4.4	0.3
(VM28-313#1) total silicate calculé	3.4	12.7	3.1	5.5	1.0
(RC14-91#2) silicate bis	2.6	8.7	2.2	0.8	0.6
(RC14-91#2) résidu silicate bis	0.1	1.6	3.5	5.1	0.4
(RC14-91#2) total silicate calculé	2.7	10.3	5.7	5.9	1.0

Tableau II-6

Concentrations (en ppm) dans les différentes fractions analysées

Nom de l'échantillon	[Cu]	[Zn]	[Rb]	[Sr]	[Pb]
(VM33-95#2) silicate	13.4	41.1	2.9	3.6	6.4
(VM33-95#2) silicate bis	15.6	66.8	17.5	3.9	4.2
(VM33-95#2) total silicate calculé	15.9	74.2	24.3	29.6	6.2
(VM28-313#1) silicate	17.3	73.6	1.4	0.9	3.2
(VM28-313#1) silicate bis	25.1	86.7	9.6	8.2	5.3
(VM28-313#1) total silicate	24.3	91.4	10.5	31.9	6.4
(VM28-313#1) total silicate calculé	25.6	96.6	22.9	41.5	7.6
(RC14-91#2) silicate	21.8	71.1	5.8	3.0	5.7
(RC14-91#2) silicate bis	21.2	72.2	18.0	6.9	4.9
(RC14-91#2) total silicate	21.6	85.5	15.9	42.2	8.8
(RC14-91#2) total silicate calculé	21.7	85.2	47.1	49.3	8.5

Les différentes fractions analysées sont (Figure II-3) :

- **La fraction silicatée**, dissoute sous pression et à une température de 110°C dans un mélange HNO₃/HF. Nous avons dissous 161, 132 et 120mg d'échantillon VM33-95#2, VM28-313#1 et RC14-91#2 respectivement. Cette fraction est appelée « silicate bis ». Rappelons que la première fraction silicatée analysée (« silicate ») a été dissoute sur plaque chauffante, et non sous pression.

- **La fraction résiduelle de la dissolution des silicates**, dissoute sous pression et à une température de 110°C dans un mélange « eau-régale » HNO₃/HCl. Cette fraction est appelée « résidu silicate bis ».

Nous avons ensuite calculé les concentrations dans la fraction totale silicatée à partir des teneurs mesurées dans la fraction « silicate bis » et « résidu silicate bis ». Cette fraction recalculée est appelée « total silicate calculé ».

- **La fraction totale silicatée**, dissoute sous pression et à une température de 110°C dans un mélange HNO₃/HF puis dans un mélange « eau-régale » HNO₃/HCl. Cette fraction est appelée « total silicate ». Nous avons dissous 66 et 59mg d'échantillon VM28-313#1 et RC14-91#2 respectivement.

Nous avons ensuite vérifié que les concentrations obtenues dans la fraction « total silicate » étaient identiques à celles obtenus pour la fraction « total silicate calculé ».

I.4.1- Concentrations et quantités en alcalins, alcalino-terreux et métaux

Les résultats obtenus sont reportés dans les Tableaux II-5 (quantités) et II-6 (concentrations). La récupération du Cu dans la fraction silicatée semble avoir été quasi-totale : moins de 2% du Cuivre total se retrouve piégé dans la fraction résiduelle. Le Zinc et le Plomb sont moins bien mis en solution : 15% du Zinc total et 30 à 40% du Plomb total se retrouvent piégés dans la fraction résiduelle. Notons que les dissolutions sur plaque chauffantes (« silicate ») et sous pression (« silicate bis ») fournissent des résultats quasi-identiques (Tableau II-6) pour le Cu, Zn et Pb. Le Sr et le Rb sont par contre beaucoup mieux mis en solution sous pression. Une proportion non négligeable de Sr et de Rb reste associée à la fraction résiduelle : plus de 80% de Sr est associé à la fraction résiduelle. Le Rb montre des résultats un peu plus variables : 30% (VM33-95#2) à 60% (RC14-91#2) de Rb reste piégé dans la fraction résiduelle (Tableau II-5).

Tableau II-7

Quantités (en µg) de Sr, Ba et Pb attendues et quantités de Sr, Ba et Pb récupérées dans les trois solutions analysées

Nom de l'échantillon		Sr	Ba	Pb
(VM33-95#2) résidu silicate bis	quantité récupérée :	2.1	16.5	0.2
	quantité attendue :	2.0	15.2	0.2
	quantité manquante :	-	-	-
(VM28-313#1) total silicate	quantité récupérée :	1.0	9.8	0.2
	quantité attendue :	1.1	7.8	0.2
	quantité manquante :	-	-	-
(RC14-91#2) silicate bis	quantité récupérée :	1.1	9.3	2.4
	quantité attendue :	3.3	17.0	2.4
	quantité manquante :	2.2	7.7	-

Tableau II-8

Quantités (en µg) récupérées dans les trois précipités analysés

Nom de l'échantillon	Sr	Ba	Pb
(VM33-95#2) silicate bis (précipité)	2.0	8.1	0.3
(VM28-313#1) silicate bis (précipité)	3.0	10.9	0.2
(RC14-91#2) silicate bis (précipité)	1.9	6.7	0.2
(RC14-91#2) silicate bis (quantité manquante)	2.2	7.7	-

Ces résultats expliquent les basses concentrations en Sr déterminées dans les fractions « silicate » et « silicate bis » de nos échantillons (Tableau II-6). Il est donc indispensable de mesurer les compositions isotopiques en Sr dans la phase résiduelle (« résidu

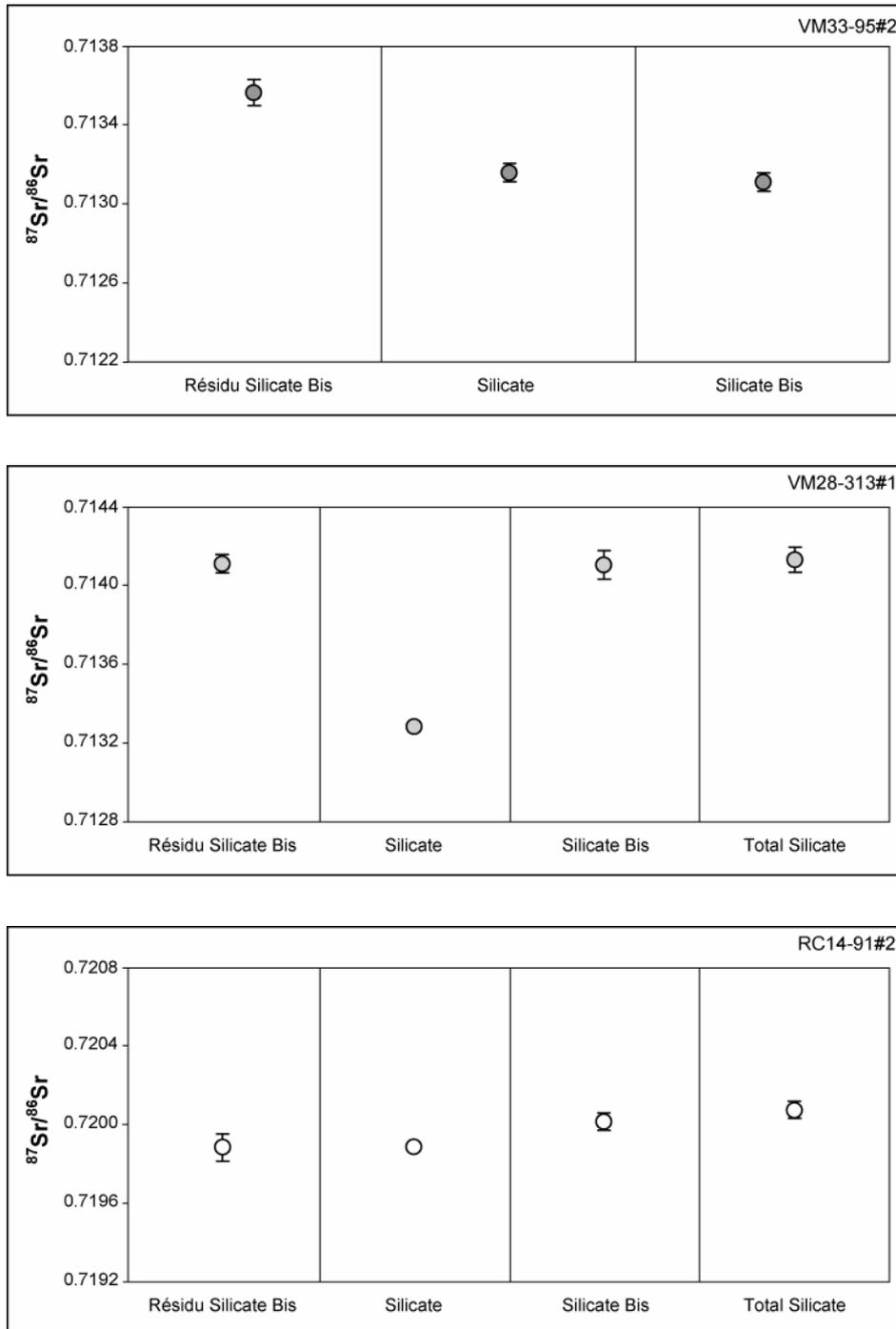
silicate bis »), dans la phase silicatée (« silicate bis ») et dans la phase totale (« total silicate ») afin de vérifier que ces trois mesures sont identiques. Cette vérification est essentielle afin de valider les différentes analyses faites au préalable sur une phase silicatée pauvre en Sr (« silicate »), du fait d'une faible récupération du Sr. Ceci permettrait également de montrer qu'il s'agit d'un problème de redissolution incomplète en non de dissolution initiale incomplète.

Avant de procéder à la séparation des fractions Sr de nos échantillons, il est nécessaire de mettre la solution en milieu nitrique (milieu dans lequel s'effectue l'analyse ICP-MS, mais également la chimie de séparation du Sr) (Figure II-3). Ce passage d'un milieu chlorhydrique à un milieu nitrique entraîne la précipitation d'un gel blanchâtre, qu'il nous faut extraire des solutions avant de procéder à la séparation du Sr. Afin de s'assurer que, durant cette étape, nous ne perdons pas une quantité importante en certains éléments (piégeage éventuel dans le gel), nous avons prélevé une aliquote de 3 solutions (mises en milieu nitrique concentré) destinées à la séparation du Sr et procédé à son analyse à l'ICP-MS. 3 éléments ont été analysés : le Sr, le Ba et le Pb.

Les résultats obtenus pour la fraction résiduelle de l'échantillon VM33-95#2 et la fraction totale de l'échantillon VM28-313#1 sont en très bon accord avec les résultats attendus (Tableau II-7). Concernant la fraction « silicate bis » de l'échantillon RC14-91#2, les résultats sont plus discutables : il semblerait que, durant le passage en milieu nitrique, nous ayons perdu près de 65% de Sr et 45% de Ba ! Nous avons par contre récupéré la totalité du Pb. La masse d'échantillon attaquée est deux fois plus importante pour l'échantillon (RC14-91#2)_{silicate bis} (120mg) que pour l'échantillon (VM28-313#1)_{total silicate} (66mg). Cependant nous avons ajouté la même quantité d'acide nitrique (500µl), ce volume ayant été considéré comme suffisant pour mettre en solution ces échantillons. Avec ce volume d'acide, la mise en solution a certainement été complète pour une masse attaquée de 66mg, alors que pour une masse attaquée de l'ordre de 120mg, il était nécessaire de reprendre l'échantillon dans un volume d'acide plus important. Si cette perte de Sr et de Ba a eu lieu durant le passage en milieu nitrique, alors nous devrions retrouver, dans le précipité blanchâtre que nous avons éliminé lors de la centrifugation, la quantité manquante de Sr et de Ba. Nous avons donc décidé de dissoudre (par plusieurs cycles de chauffe et d'ultrason) les 3 précipités, pour ensuite analyser à l'ICP la quantité de Sr, de Ba et de Pb récupérée (Tableau II-8).

Figure II-4

Compositions isotopiques en Sr des fractions « résidu silicate bis », « silicate » et « silicate bis » des échantillons VM33-95#2, VM28-313#1 et RC14-91#2. L'analyse isotopique des fractions « total silicate » a été effectuée sur les échantillons VM28-313#1 et RC14-91#2



Les résultats obtenus sur l'échantillon RC14-91#2 sont en bon accord avec les résultats escomptés : la quantité de Sr et de Ba présente dans le précipité correspond à la quantité de Sr et de Ba manquante. Le volume d'acide nitrique ajouté a donc certainement été insuffisant pour remettre en solution ces éléments chimiques.

I.4.2- Compositions isotopiques en Sr

Les rapports isotopiques en Sr mesurés dans les fractions silicatées (silicate bis), résiduelles (« résidu silicate bis ») et totales (« total silicate ») des tests présentés ci-dessus sont reportés dans la Figure II-4 et le Tableau II-9. Nous avons également indiqué la valeur du premier rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurée sur la fraction silicatée de ces échantillons (« silicate »).

Tableau II-9

Compositions isotopiques en Sr des fractions résiduelles de la dissolution des silicates (« résidu silicate bis ») et silicatées (« silicate » et « silicate bis ») des échantillons VM33-95#2, VM28-313#1 et RC14-91#2. L'analyse isotopique des fractions totales (« total silicate ») a été effectuée sur les échantillons VM28-313#1 et RC14-91#2

Nom de l'échantillon	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
(VM33-95#2) résidu silicate bis	0.71356 ± 0.00007
(VM33-95#2) silicate	0.71315 ± 0.00005
(VM33-95#2) silicate bis	0.71311 ± 0.00005
(VM28-313#1) résidu silicate bis	0.71403 ± 0.00006
(VM28-313#1) silicate	0.71301 ± 0.00002
(VM28-313#1) silicate bis	0.71403 ± 0.00009
(VM28-313#1) total silicate	0.71407 ± 0.00008
(RC14-91#2) résidu silicate bis	0.71988 ± 0.00007
(RC14-91#2) silicate	0.71988 ± 0.00003
(RC14-91#2) silicate bis	0.72001 ± 0.00005
(RC14-91#2) total silicate	0.72007 ± 0.00005

Les compositions isotopiques en Sr des différentes fractions des échantillons RC14-91#2 et VM28-313#1 sont identiques compte tenu de la barre d'erreur associée à ces mesures. La fraction « résidu silicate bis » de l'échantillon VM33-95#2 possède un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ un peu plus élevé que celui mesuré dans la fraction « silicate bis ». Toutefois, la différence entre ces deux valeurs (de quatre unités sur la quatrième décimale), probablement liée à l'hétérogénéité de l'échantillon, est petite si nous considérons la gamme des variations des compositions isotopiques en Sr entre les différents forages (de 0.70654 pour RC14-88#0 à 0.71996 pour RC14-91#5). Les compositions isotopiques en Sr obtenues sur la fraction « silicate bis » des échantillons VM33-95#2 et RC14-91#2 sont similaires à celles obtenues précédemment sur les fractions « silicate » et confirment donc ces analyses. Par contre, une différence non négligeable est observée sur l'échantillon VM28-313#1 : la fraction « silicate » présente un rapport de 0.71301 tandis que la nouvelle analyse (« silicate bis ») donne un rapport égal à 0.71403, soit une différence d'une unité sur la troisième décimale, largement au-delà des barres d'erreur associées à ces analyses. Cette différence peut être reliée à une hétérogénéité de la poudre.

Ces résultats montrent qu'il n'y a pas eu globalement de fractionnement des isotopes du Sr entre les différentes fractions d'un échantillon. Les résultats obtenus sur les fractions « silicate » sont donc représentatifs des compositions isotopiques en Sr de la phase détritique des sédiments marins.

I.4.3- Compositions isotopiques en Zn

Le Zinc a été beaucoup mieux mis en solution que le Sr (seulement 15% du Zinc total se retrouve piégé dans la fraction résiduelle). Néanmoins, nous avons déjà analysé plusieurs compositions isotopiques en Zn dans la fraction « silicate » : nous avons donc voulu vérifier que cette perte en Zn n'a engendré aucun fractionnement isotopique. Pour ce faire, nous avons effectué l'analyse des isotopes du Zinc sur la nouvelle fraction totale silicatée (« total silicate ») et comparé ces valeurs à celles mesurées précédemment (« silicate »). Ces tests ont été effectués sur les échantillons RC14-91#2 et MD97-45#2. Les résultats sont reportés dans le Tableau II-10.

Compte tenu des barres d'erreur associées à ces analyses, les résultats sont en excellent accord pour les deux échantillons. La perte en Zn liée à une mise en solution partielle de cet élément dans les fractions « silicate » n'a engendré aucun fractionnement

isotopique notable. Les données déjà acquises sur ces fractions ont donc été conservées.

Tableau II-10

Compositions isotopiques en Zn des fractions « total silicate » et des fractions « silicate » des échantillons RC14-91#2 et MD97-45#2

Nom de l'échantillon	$\delta^{66}\text{Zn}$ (‰)
(RC14-91#2) _{total silicate}	0.30 ± 0.04
(RC14-91#2) _{silicate}	0.26 ± 0.04
(MD9721-45#2) _{total silicate}	0.39 ± 0.04
(MD9721-45#2) _{silicate}	0.45 ± 0.05

En conclusion, même si la mise en solution de certains éléments a été partielle dans la fraction « silicate », elle n'a pas eu d'effet notable sur les compositions isotopiques en Sr et en Zn. Néanmoins, certaines concentrations mesurées sur ces premières dissolutions sont largement sous-estimées.

Forts de ces observations, nous avons donc décidé de refaire toutes les dissolutions de silicates afin d'analyser ensuite à l'ICP-MS les concentrations en alcalins, alcalino-terreux, métaux et terres rares.

I.4.4- Mise en solution de la fraction silicatée des échantillons marins

Le protocole utilisé pour ces nouvelles dissolutions est le suivant :

- Première dissolution HNO₃/HF

La dissolution a été effectuée sous pression, à une température de 110°C durant 48 heures dans un mélange HNO₃/HF.

- Récupération de la solution 1

La solution a été évaporée, reprise en milieu HCl 6N, et à nouveau évaporée. Nous avons ensuite repris la solution dans 1ml d'HCl 6N, centrifugé, puis récupéré le surnageant (solution

1). Le résidu a ensuite été séché.

- Seconde dissolution HNO₃/HF

La seconde dissolution a également été effectuée sous pression, à une température de 110°C durant 48 heures dans un mélange HNO₃/HF.

- Récupération de la solution 2

La solution a été évaporée, reprise en milieu HCl 6N, et à nouveau évaporée. Nous avons ensuite repris la solution dans 1ml d'HCl 6N, centrifugé, puis ajouté le surnageant (solution 2) à la solution 1. Le résidu a ensuite été séché.

- Troisième dissolution HNO₃/HCl

La troisième dissolution a été effectuée sous pression, à une température de 110°C durant 48 heures dans un mélange « eau régale » HNO₃/HCl.

- Récupération de la solution 3

La solution a été évaporée, reprise en milieu HCl 6N, et à nouveau évaporée. Nous avons ensuite repris la solution dans 1ml d'HCl 6N, centrifugé, puis ajouté le surnageant (solution 3) à la solution précédente (solution 1 + solution 2).

I.5- Séparation et purification des éléments chimiques

Pour des échantillons contenant peu de Cu, de Zn, de Sr ou de Pb, il est essentiel de réduire au maximum le risque de pollution lors de la séparation chimique des éléments. Nous avons utilisé des colonnes en polypropylène pour effectuer la séparation chimique du Cu. Pour le Zn, le Pb et le Sr nous avons préféré les colonnes en Téflon[®] thermo-rétractables.

La chromatographie permet de séparer chimiquement les molécules et les ions de natures différentes. La chromatographie de type échangeuse d'ions consiste en un remplacement réversible d'un ion, lié à une phase stationnaire, par un ion de même charge provenant d'une phase mobile : la phase stationnaire étant la résine, la phase mobile la solution aqueuse qui contient l'échantillon à traiter.

Nous distinguons alors les résines échangeuses d'anions et les résines échangeuses de cations. Les ions de l'échantillon qui est introduit dans la résine sont séparés les uns des autres au cours de leur migration le long de la colonne, et cela de par leur affinité avec la résine : cette affinité va dépendre non seulement du type de résine (taille des grains, capacité

d'échange...) mais aussi de la composition de la phase aqueuse et de sa concentration. Nous avons systématiquement effectué deux passages sur résines : un premier permet la séparation de l'élément chimique de la plus grande partie des éléments majeurs; le second permet de purifier la fraction récupérée lors du protocole de séparation.

I.5.1- Résines échangeuses de cations

Ce type de résine permet de séparer les ions Sr^{2+} de presque toutes les autres espèces chimiques. L'échantillon va donc passer à travers une colonne contenant une résine capable de ne retenir que les ions Sr^{2+} . Nous utilisons une résine échangeuse d'ion, de type éther couronnes, appelée Sr-Spec[®] (EiChrom Ind.). Les couronnes de la résine Sr-Spec possèdent des tailles internes proches de celles des ions Sr^{2+} , ce qui lui confère une affinité très forte et spécifique pour cet élément. Les échantillons sont introduits en solution dans HNO_3 3N. Les éléments majeurs sont éliminés par un passage de 13 volumes de colonne de HNO_3 3N. Le Sr est alors élué à l'aide d'eau MilliQ[®].

I.5.2- Résines échangeuses d'anions

Ces résines conviennent à la séparation des métaux de transition. Les cations sont complexés, en milieu acide, et forment des anions qui seront attirés par les sites cationiques de la résine. Par exemple, en HCl et en milieu oxydant, le Cu^{2+} donne des ions CuCl_3^- qui pourront être échangés avec les Cl^- de la résine, car celle-ci aura été préalablement conditionnée avec de l'HCl. Si un élément est présent en solution sous différents états d'oxydation, il possédera plusieurs coefficients de rétention sur la résine, ce qui pourra provoquer un fractionnement isotopique lors du processus d'élution.

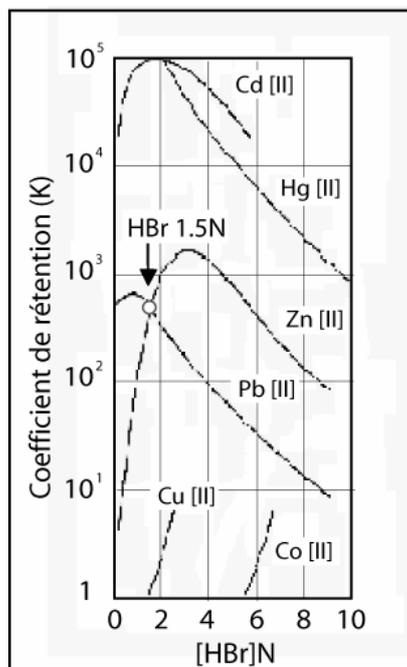
- Résine DOWEX AG1-X4 : séparation du Pb et du Zn

Le protocole de traitement des échantillons sur cette résine échangeuse d'anions répond à deux objectifs : éliminer les ions majeurs de l'échantillon et recueillir séparément le Zn et le Pb de la solution contenant les éléments majeurs.

Cette résine échangeuse d'anions (AG1-X4) va pouvoir, grâce à ses groupements NH_2 , fixer facilement les protons H^+ (apportés par l'acide) : nous avons alors obtention de groupements méthyles NH_3^+ qui vont établir des liaisons avec certains anions A^- , B^{2-} etc... (Notamment PbBr_4^{2-}).

Figure II-5

Graphique de rétention de certains éléments en fonction de la concentration en HBr sur résine AG1-X4 (Tremillon, 1965)



En fonction de la concentration de l'acide (HBr, HCl) et de l'ion complexant (Br^- , Cl^-), certains éléments seront susceptibles d'être plus ou moins retenus par la résine. C'est en acide bromhydrique 1.5N que nous trouvons le meilleur compromis pour une rétention optimale du Pb et du Zn sur la résine (Figure II-5). Nous passons ensuite en milieu HBr 0.2N afin de récupérer le Zn, le Pb restant fixé sur la résine. La dernière étape consiste à éluer le Pb en passant en HCl 6N (d'après Manhès et al., 1978).

- Résine DOWEX AG-MP : séparation du Cu

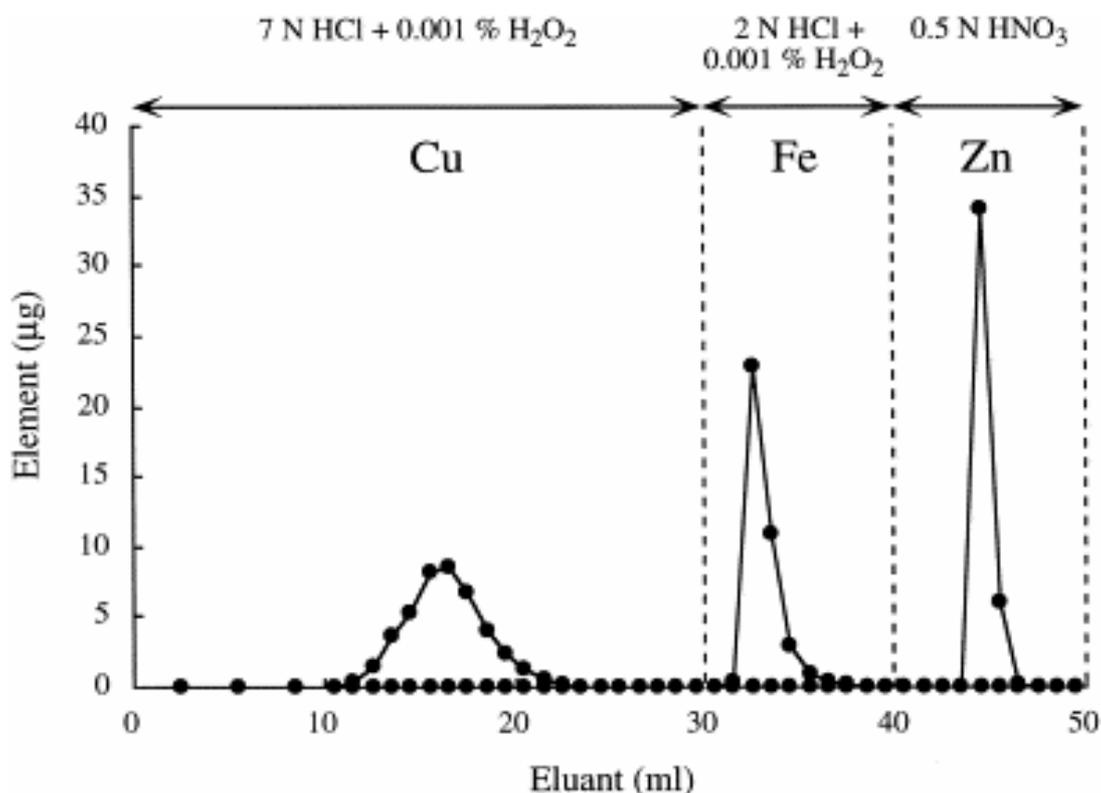
Lors du traitement sur AG1-X4, le Cu^{II} , en milieu HBr 1.5N, n'est pas du tout retenu par la résine, et est élué immédiatement, au même titre que les éléments majeurs et la plupart des éléments traces (Figure II-5). Nous avons donc récupéré cette première fraction, sur laquelle nous avons par la suite effectué la séparation du Cu sur résine AG-MP. Cette résine microporeuse possède des coefficients de rétention du Cu en milieu HCl plus élevés que les résines anioniques classiques. Elle se distingue par la présence de larges pores au travers

d'une structure fortement polymérisée (porosité de 20%).

Les tests effectués par Maréchal (1998) ont montré qu'un épaulement peut apparaître sur la courbe d'élution du Cu entre 12 et 15 volumes de résine. Elle explique ce phénomène par la présence de deux formes oxydées du Cu sous HCl : à cette normalité (7N), le Cu (I) est légèrement plus retenu que le Cu (II). Il est donc fort probable que cet épaulement soit dû au fait que le Cu ne soit pas totalement sous forme de Cu (II). Pour éviter tout fractionnement, il suffit d'ajouter un oxydant (ou un réducteur) à la solution aqueuse, de façon à privilégier un seul état d'oxydation. Pour le Cu, nous pouvons choisir de privilégier l'état d'oxydation Cu (II) en ajoutant une faible quantité d'eau oxygénée à l'échantillon juste avant le protocole de séparation sur résine (H₂O₂, 0.001%) (Maréchal, 1998).

Figure II-6

Courbes d'élution du Cu, Fe et Zn sur résine AG-MP, en milieu HCl 7N, 2N et HNO₃ 0.5N respectivement (Maréchal et al., 1999). Les volumes d'éluant nécessaires sont indiqués pour des colonnes de 1.6ml



La fraction récupérée lors de la première séparation chimique sur AG1-X4 est évaporée, et reprise en milieu HCl 7N (+H₂O₂). Les courbes d'élution du Cu calculées par Maréchal et al. (1999) montrent un pic d'élution de cet élément après 5 fois le volume de la résine (Figure II-6). L'intégralité du Cu étant récupérée après 13 fois le volume de la résine. Nous avons effectué la séparation du Cu sur des colonnes en polypropylène d'un volume de 1.5ml. En se basant sur les travaux de Maréchal et al. (1999) sur colonnes de 1.6ml, nous avons réajusté proportionnellement le volume d'éluant nécessaire pour nos colonnes, et testé que nous ne perdions du Cu ni avant (FAV), ni après (FAP) l'étape d'élution (Tableau II-11).

Tableau II-11

Protocole de séparation du Cu sur résine DOWEX AG-MP (d'après Maréchal et al., 1999).

Les volumes d'éluant nécessaires sont indiqués pour des colonnes de 1.5ml

Eluant	ml	
(HCl 7N + 0.001% H ₂ O ₂) + (0.06ml H ₂ O ₂)	1.1	Charge de l'échantillon sur la résine
(HCl 7N + 0.001% H ₂ O ₂)	8.5	Elution de la matrice
(HCl 7N + 0.001% H ₂ O ₂)	0.2	Récupération de la fraction avant élution (FAV)
(HCl 7N + 0.001% H ₂ O ₂)	21	Récupération du Cu
(HCl 7N + 0.001% H ₂ O ₂)	0.2	Récupération de la fraction après élution (FAP)

II- Méthodes d'analyse

II.1- Analyses chimiques

II.1.1- L'ICP-MS

Son nom usuel ("ICP-MS") est dérivé des initiales de l'appellation anglaise "Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry" (Photo II-2). Il est devenu l'instrument incontournable pour l'analyse des éléments traces et ultra-traces dans les roches, l'eau, les sols, ainsi que la plupart des matériaux.

Photo II-2

Présentation du VG PlasmaQuad de Montpellier (service commun ISTEEM)



Nous avons essentiellement utilisé l'instrument VG PlasmaQuad de Montpellier (ISTEEM) et ponctuellement le VG X7 CCT de Lyon (ENS). L'ICP-MS est un spectromètre de masse quadripôle auquel est couplée une source à plasma d'argon : la torche plasma génère des cations tandis que le spectromètre de masse sélectionne et détecte les ions en fonction de leur masse.

Le principe se base sur l'ionisation de tous les éléments présents dans une solution aqueuse par la création d'un plasma à une température comprise entre 5000 et 8000°C. Nous pouvons obtenir, théoriquement, une mesure multi élémentaire de tous les éléments chimiques désirés présents dans la solution.

L'échantillon, sous forme liquide, est introduit dans l'appareil par le micro tube d'une pompe péristaltique, extérieure. Cette pompe a une vitesse d'aspiration constante. Il atteint ensuite la chambre de vaporisation qui a pour but d'assurer que seules les plus petites gouttelettes de l'aérosol atteignent le plasma.

- 1- L'aérosol ainsi formé est envoyé dans un plasma d'argon à très haute température, suffisante pour ioniser complètement la plupart des éléments.
- 2- Le cœur du plasma contenant les ions de l'échantillon est extrait vers l'interface de prélèvement, région à pression réduite. Cette interface a pour fonction de transférer un échantillon représentatif de la population des ions du plasma vers la chambre à vide élevé, où des lentilles focalisent les faisceaux ioniques.
- 3- Le quadripôle produit un champ électrique ayant la propriété de permettre des trajectoires stables aux ions ayant une gamme étroite du rapport charge/masse. Un détecteur (multiplicateur d'électrons) compte alors les ions transmis.

Pour chaque élément, cet appareil donne une mesure sous forme d'ions/seconde. Il s'agit alors de transformer ces données en concentrations. La technique de calibration externe est utilisée. Elle consiste en un étalonnage externe avec des solutions « étalon », dont tous les éléments ont une concentration connue pour une solution étalon donnée. Le passage de ces solutions à l'ICP-MS permet alors d'établir des courbes de calibration pour chaque élément donné.

II.1.2- Phase expérimentale (VG PlasmaQuad)

Dans chaque solution à analyser, la proportion et la concentration de standards internes (Bi et In), d'acide nitrique (HNO₃ concentré) et d'eau MilliQ[®] seront toujours les mêmes. Afin de quantifier puis de soustraire les effets de mémoire et de blanc machine, l'introduction de 2 échantillons « blancs » précède celle des échantillons à analyser. Ces blancs sont préparés de la même manière et avec les mêmes réactifs que les échantillons, mais sans échantillon.

II.1.3- Préparation des échantillons et des standards (VG PlasmaQuad)

Dans chaque tube à essais, il y a toujours 96.5% d'H₂O, 1% de Bi-In. à 0.5ppm, et une aliquote de l'échantillon mise en solution dans 2.5% de HNO₃ concentré. Deux solutions « étalon » de concentrations connues (Spex) sont passées à l'ICP-MS à la fin de chaque série d'analyse, afin de pouvoir établir les droites de calibration (permettant de transformer les mesures obtenues en ions/seconde à des valeurs de concentrations en ppm ou ppb).

II.2- Analyses des compositions isotopiques du Sr

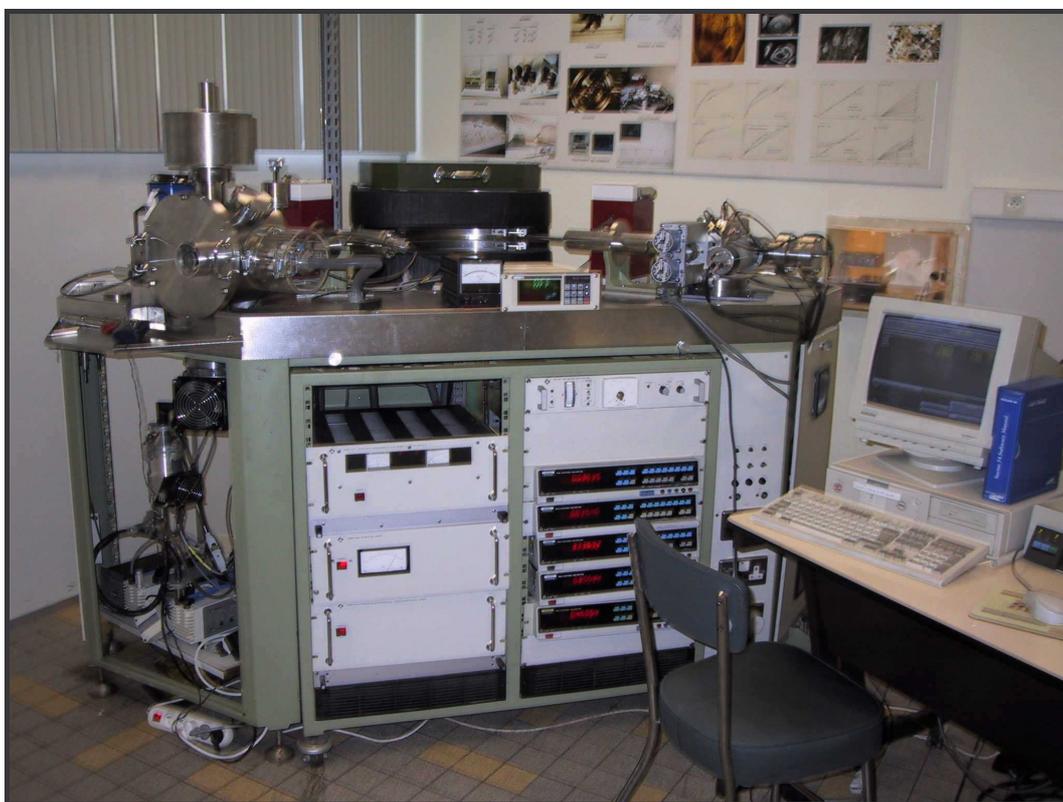
II.2.1- Le Spectromètre de masse à thermo-ionisation (TIMS)

Le spectromètre de masse à source solide se compose de 3 parties principales: la source, l'électro-aimant et le collecteur d'ions qui se situent à des pressions de l'ordre de 10^{-7} mbar.

Le principe de la spectrométrie de masse à source solide (TIMS, Photo II-3) repose sur la thermo-ionisation d'un élément à des températures élevées. Les particules de masse m et de charge q ainsi créées constituent alors un faisceau ionique avec une énergie qui lui est communiquée par un potentiel d'accélération V dans des conditions de vide poussé. Le faisceau ionique ainsi accéléré puis focalisé pénètre alors dans un champ magnétique d'induction B qui est perpendiculaire à la direction du faisceau.

Photo II-3

Présentation du TIMS de Montpellier (service commun ISTEEM)



Les particules ioniques sont alors déviées par ce champ magnétique suivant des trajectoires circulaires que l'on relie au rayon de courbure R dont l'équation est la suivante (loi de Laplace):

$$R = B \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot m \cdot V}{q}}$$

Les différents isotopes sont alors séparés et la mesure isotopique sur une masse s'effectue grâce à la cage de Faraday qui va mesurer l'intensité des différents courants ioniques. Avant toute acquisition, il est impératif de calibrer les collecteurs (pour pouvoir corriger du bruit de fond inhérent à chacun), ainsi que de vérifier le bon synchronisme des plats de pics sur les masses en effectuant un « multiscan ».

Les analyses ont été effectuées à l'aide de deux spectromètres de masse à source solide : le VG SECTOR 54 du service commun ISTEEM (Montpellier), et le FINNIGAN MAT 262 du CEREGE (Aix-en-Provence).

II.2.2- Préparation des échantillons

Les fractions de Sr sont évaporées puis dissoutes dans 3 μ l de HNO₃ 2N. Elles sont ensuite déposées sur un filament de Rhénium, préalablement soudé sur un porte filament et dégazé (sous vide à une intensité de 3.5 A durant une heure). La quantité minimum de Sr nécessaire pour assurer une bonne émission est d'environ 200ng. L'aliquote prélevée (déterminée grâce aux analyses effectuées à l'ICP-MS) est alors mélangée à 1 μ l de solution colloïdale d'oxyde de tantale, puis déposée au centre du filament (l'évaporation doit être lente). On chauffe ensuite progressivement le filament à 2A (rouge sombre) afin d'éliminer les matières organiques qui persistent. La dernière opération consiste à déposer sur la totalité du filament 1 μ l d'oxyde de Tantale et de recommencer une chauffe progressive jusqu'au rouge sombre (Birck, 1986).

II.2.3- Analyse

Les filaments sont fixés sur le barillet à six (VG SECTOR 54) ou treize positions (FINNIGAN MAT 262) puis introduits dans la source du spectromètre. La source est mise sous vide. Les échantillons sont ensuite chauffés progressivement (chauffe automatique) et libèrent les ions de l'échantillon par thermo-ionisation (une chauffe trop rapide pourrait fragiliser le dépôt et entraîner sa chute). Afin d'atteindre un signal satisfaisant (signal

minimum de 800mV sur le ^{88}Sr), nous procédons ensuite à une chauffe manuelle, de préférence assez lente, en effectuant régulièrement des « pauses » durant lesquelles on procédera à une focalisation des faisceaux d'ions, cette dernière permettant d'améliorer parfois nettement le signal. Tous les réglages étant faits, on procède alors à l'analyse.

Durant un cycle d'analyse dite dynamique, les différentes masses (84, 86, 87 et 88) du Sr sont mesurées dans chacun des 5 collecteurs. Chaque masse est alors corrigée du bruit de fond de son propre collecteur. Lorsque la variation des rapports isotopiques entre les échantillons analysés est suffisamment importante, nous pouvons réduire le temps de comptage en effectuant une analyse dite statique : chaque masse est alors mesurée sur un seul collecteur, il n'y a donc pas de variation du champ magnétique au cours de l'analyse. Ce type d'analyse engendre des barres d'erreur légèrement plus importantes que celles mesurées en dynamique, mais compte tenu de la grande variabilité des rapports isotopiques du Sr des échantillons mesurés dans cette étude, les barres d'erreur obtenues restent très satisfaisantes.

Avant d'analyser nos échantillons, il est indispensable de passer un standard dont la composition isotopique est certifiée. L'écart entre les résultats de l'analyse du standard et la valeur certifiée permet ensuite de faire des corrections. De plus, en spectrométrie de masse à source solide, la production d'ions par effet thermique s'accompagne d'une évaporation préférentielle des isotopes légers. Ce phénomène, appelé discrimination de masse expérimentale, doit être corrigé. Le standard utilisé est le NBS 987 dont la valeur du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est certifiée être de 0.710245. La discrimination de masse liée à la thermo-ionisation est automatiquement corrigée par le logiciel qui gère le spectromètre de masse. La correction se fait à partir de la mesure du rapport $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ (deux isotopes stables, non radiogéniques, du Sr) dont le rapport naturel est de 0.1194. La comparaison entre le rapport mesuré et la valeur naturelle de ce rapport permet d'affecter, si nécessaire, un coefficient de correction aux résultats obtenus.

II.3- Analyses des compositions isotopiques du Pb, Zn et Cu

II.3.1- La MC-ICP-MS

Les nombreux rôles joués par le Cuivre et le Zinc dans les processus biologiques ont amené à penser que les isotopes de ces éléments pouvaient subir un fractionnement lors de leur incorporation dans la partie organique des organismes qui constituent le phytoplancton. Les récents développements analytiques, notamment du MC-ICP-MS ont permis de mettre au

point une méthode d'analyse des compositions isotopiques du Cuivre et du Zinc dans divers matériaux (Ben Othman et al., 2001; Bermin et al., 2006; Gélabert et al., 2006; Luck et al., 2005; Maréchal, 1998; Maréchal and Albarède, 2002; Maréchal et al., 1999; Mason et al., 2005; Pichat et al., 2003; Zhu et al., 2000). Ce spectromètre de masse à source plasma est équipé d'un filtre magnétique et d'un système de collection multiple qui permet de s'affranchir de l'instabilité de la source ICP et procure des compositions isotopiques précises du Cuivre, du Zinc et du Plomb. La source est identique à celle des ICP-MS conventionnels à quadripôle. L'échantillon liquide est transformé en un aérosol par un nébuliseur concentrique, puis entraîné par un courant d'argon dans le plasma. Un ensemble de 4 lentilles quadripolaires focalise le faisceau avant l'entrée dans le spectromètre. L'aimant magnétique sépare alors les ions en fonction de leur masse. Nous avons utilisé le VG P54 et le Nu 500 de Lyon (ENS)

II.3.2- Analyse du Plomb

Neuf collecteurs (VG P54), indépendamment ajustables, permettent la mesure simultanée du signal sur des masses différentes (Tableau II-12).

Tableau II-12

Configuration des collecteurs pour l'analyse du Pb sur VG P54 MC-ICP-MS

Collecteurs :	H4	H3	H2	H1	Ax	L1	L2	L3	L4
Masses	-	-	208	207	206	205	204	203	202
Éléments	-	-	Pb	Pb	Pb	Tl	Pb-Hg	Tl	Hg

En se basant sur la loi exponentielle déterminée par Russell et al. (1978), le coefficient f de fractionnement est calculé de la manière suivante :

$$f = \frac{\ln\left(\frac{r}{R}\right)}{\ln\left(\frac{M_2}{M_1}\right)}$$

Avec r la valeur mesurée du rapport isotopique, R la valeur supposée réelle de ce rapport et M_i les masses molaires des deux isotopes qui constituent le rapport. On obtient alors :

$$f_{\text{Pb}} = \frac{\ln\left(\frac{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{mesuré}}}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{SRM-981}}}\right)}{\ln\left(\frac{M_{^{206}\text{Pb}}}{M_{^{204}\text{Pb}}}\right)}$$

Si $M_2 > M_1$, alors une valeur positive de f décrit un fractionnement instrumental qui favorise les isotopes lourds. Le coefficient de fractionnement f_{Pb} est alors utilisé pour corriger la valeur du rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{corrigé}} = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{mesuré}} \left(\frac{M_{^{206}\text{Pb}}}{M_{^{204}\text{Pb}}}\right)^{-f_{\text{Pb}}}$$

Longerich et al. (1987) ont montré qu'un fractionnement non négligeable des isotopes du Pb sur MC-ICP-MS existait, mais que celui-ci dépendait essentiellement du temps. Ces résultats ont incité à l'utilisation d'un élément ayant une masse voisine de celle du Pb comme standard isotopique interne : le Thallium (Tl). Certains auteurs ont appliqué cette méthode avec succès sur MC-ICP-MS, et ont ainsi montré que l'utilisation de cet instrument permettait de mesurer plus rapidement et plus précisément les rapports isotopiques du Pb (e.g., Belshaw et al., 1998; Rehkämper and Halliday, 1998; White et al., 2000).

Néanmoins, ces auteurs ont fait l'hypothèse que les coefficients de fractionnement f_{Pb} et f_{Tl} étaient les mêmes. White et al. (2000) ont testé cette hypothèse, et montré que ces deux coefficients n'étaient pas identiques, mais que le rapport des deux restait constant au cours d'une série d'analyse.

Prenons les deux équations suivantes :

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{corrigé}} = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{mesuré}} \left(\frac{M_{^{206}\text{Pb}}}{M_{^{204}\text{Pb}}}\right)^{-f_{\text{Pb}}}$$

$$\left(\frac{^{205}\text{Tl}}{^{203}\text{Tl}}\right)_{\text{corrigé}} = \left(\frac{^{205}\text{Tl}}{^{203}\text{Tl}}\right)_{\text{mesuré}} \left(\frac{M_{^{205}\text{Tl}}}{M_{^{203}\text{Tl}}}\right)^{-f_{\text{Tl}}}$$

Si nous divisons ces deux équations, nous obtenons (avec mesuré = m et corrigé = c) :

$$\ln\left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_m = \left[\ln\left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_c - \frac{f_{\text{Pb}}}{f_{\text{Tl}}} \left(\frac{\ln\left(\frac{M_{{}^{206}\text{Pb}}}{M_{{}^{204}\text{Pb}}}\right)}{\ln\left(\frac{M_{{}^{205}\text{Tl}}}{M_{{}^{203}\text{Tl}}}\right)} \right) \times \ln\left(\frac{{}^{205}\text{Tl}}{{}^{203}\text{Tl}}\right)_c \right] + \frac{f_{\text{Pb}}}{f_{\text{Tl}}} \left(\frac{\ln\left(\frac{M_{{}^{206}\text{Pb}}}{M_{{}^{204}\text{Pb}}}\right)}{\ln\left(\frac{M_{{}^{205}\text{Tl}}}{M_{{}^{203}\text{Tl}}}\right)} \right) \times \ln\left(\frac{{}^{205}\text{Tl}}{{}^{203}\text{Tl}}\right)_m$$

Cette équation est de la forme :

$$\ln\left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_m = b + a \cdot \ln\left(\frac{{}^{205}\text{Tl}}{{}^{203}\text{Tl}}\right)_m$$

Ainsi, dans un diagramme $\ln({}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_{\text{mesuré}}$ en fonction de $\ln({}^{205}\text{Tl}/{}^{203}\text{Tl})_{\text{mesuré}}$, la pente est égale à :

$$a = \frac{f_{\text{Pb}}}{f_{\text{Tl}}} \left(\frac{\ln\left(\frac{M_{{}^{206}\text{Pb}}}{M_{{}^{204}\text{Pb}}}\right)}{\ln\left(\frac{M_{{}^{205}\text{Tl}}}{M_{{}^{203}\text{Tl}}}\right)} \right)$$

Si les facteurs de fractionnement du Pb et du Tl sont différents, mais que le rapport des deux est constant au cours d'une analyse, alors dans un diagramme $\ln({}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_{\text{mesuré}}$ en fonction de $\ln({}^{205}\text{Tl}/{}^{203}\text{Tl})_{\text{mesuré}}$, les mesures effectuées lors d'une session d'analyse s'alignent suivant une droite de pente égale à a. C'est ce que White et al. (2000) ont démontré.

Ainsi, le fractionnement en masse d'un échantillon est corrigé grâce à la détermination du facteur de fractionnement du standard de Tl ajouté à l'échantillon : connaissant ce dernier, et connaissant le rapport entre le facteur de fractionnement du Tl et celui du Pb (grâce à la mesure d'un standard contenant du Pb et du Tl), il est alors facile de calculer le facteur de fractionnement du Pb, qui sera alors appliqué aux mesures faites sur l'échantillon.

La solution standard est analysée en alternance avec les échantillons (standard - trois échantillons - standard). Nous avons utilisé une solution standard contenant 150 ppb de standard SRM-981 (Pb) et 50 ppb de standard SRM-997 (Tl). Une correction du ${}^{204}\text{Hg}$ est éventuellement nécessaire, car la présence de cet isotope interfère sur les mesures effectuées sur le ${}^{204}\text{Pb}$ (un petit isotope du Pb). Cette correction se fait en mesurant le pic de ${}^{202}\text{Hg}$ et en faisant l'hypothèse que le rapport ${}^{204}\text{Hg}/{}^{202}\text{Hg}$ est égal à 0.229883 (White et al., 2000).

II.3.3- Analyse du Cuivre et du Zinc

Neuf (VG P54) ou quinze (Nu 500) collecteurs, indépendamment ajustables, permettent la mesure simultanée du signal sur des masses différentes (Tableaux II-13 et II-14):

Tableau II-13

Configuration des collecteurs pour l'analyse du Cu et Zn sur VG P54 MC-ICP-MS

Collecteurs :	H4	H3	H2	H1	Ax	L1	L2	L3	L4
Masses	-	68	67	66	65	64	63	-	62
Eléments	-	Zn	Zn	Zn	Cu	Zn-Ni	Cu	-	Ni

Tableau II-14

Configuration des collecteurs pour l'analyse du Cu et Zn sur Nu 500 MC-ICP-MS

Collecteurs :	H6	H5	H4	H3	H2	H1	Ax	L1	L2	IC0	L3	IC1	L4	IC2	L5
Masses	-	-	68	-	67	-	66	-	65	-	64	-	63	-	62
Eléments	-	-	Zn	-	Zn	-	Zn	-	Cu	-	Zn-Ni	-	Cu	-	Ni

De la même manière que pour le Pb, le coefficient de fractionnement f_{Zn} est utilisé pour corriger la valeur du rapport ($^{66}Zn/^{64}Zn$) :

$$\left(\frac{^{66}Zn}{^{64}Zn} \right)_{\text{corrigé}} = \left(\frac{^{66}Zn}{^{64}Zn} \right)_{\text{mesuré}} \left(\frac{M_{^{66}Zn}}{M_{^{64}Zn}} \right)^{-f_{Zn}}$$

Le coefficient de fractionnement f_{Cu} est utilisé pour corriger la valeur du rapport ($^{65}Cu/^{63}Cu$) :

$$\left(\frac{^{65}Cu}{^{63}Cu} \right)_{\text{corrigé}} = \left(\frac{^{65}Cu}{^{63}Cu} \right)_{\text{mesuré}} \left(\frac{M_{^{65}Cu}}{M_{^{63}Cu}} \right)^{-f_{Cu}}$$

Le fractionnement en masse d'un échantillon est corrigé grâce à la détermination du facteur de fractionnement du standard de Cu (pour analyse des fractions Zn) ou de Zn (pour analyse des fractions Cu) ajouté à l'échantillon : connaissant ce dernier, et connaissant le rapport entre le facteur de fractionnement du Cu et celui du Zn (grâce à la mesure d'un standard contenant du Cu et du Zn) il est alors facile de calculer le facteur de fractionnement du Cu ou de Zn, qui sera alors appliqué aux mesures faites sur l'échantillon.

La solution standard est analysée en alternance avec les échantillons (standard - deux échantillons - standard). Nous avons utilisé le JMC 3-0749L et le NIST Standard Reference Material no. 976 comme standard du Zn et du Cu respectivement (Maréchal, 1998).

Les fractionnements isotopiques naturels du Cu et du Zn sont extrêmement faibles, généralement inférieurs à 1‰. Observer de tels fractionnements requiert donc une grande précision des mesures (de l'ordre de 0.02‰ par unité de masse). Les valeurs sont reportées en utilisant la notation delta habituelle qui exprime la déviation de la valeur des rapports $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ et $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ d'un échantillon par rapport à celle d'un standard. Régulièrement, les concentrations en Cr, Fe et Ti dans les fractions séparées et purifiées de Cu et de Zn ont été mesurées à l'ICP-MS. En effet, ces éléments peuvent former des composés polyatomiques avec les éléments abondants que sont l'oxygène, le carbone ou encore l'azote, ce qui engendre des interférences sur les différentes masses mesurées : par exemple, la masse 64 peut être obtenue par association du ^{48}Ti et du ^{16}O ou encore du ^{52}Cr et du ^{12}C ; la masse 66 par association du ^{52}Cr et du ^{14}N . Il est donc important de vérifier que la chimie de séparation et de purification du Cuivre et du Zinc a efficacement éliminé ces éléments.

- Cas du Zinc :

$$\delta^{66}\text{Zn} = 10^3 \times \left(\frac{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{échantillon}}}{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC}}} - 1 \right)$$

Les valeurs du rapport $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ sont souvent utilisées du fait de la plus forte proportion de l'isotope de masse 66 par rapport aux isotopes de masse 67 et 68. Cependant, les valeurs du $\delta^{67}\text{Zn}$ et $\delta^{68}\text{Zn}$ sont prises en compte afin de vérifier la validité des mesures. En effet, nous venons de voir que les valeurs du rapport $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ (mais également les valeurs des rapports $^{67}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ et $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$) dépendent du rapport entre les masses molaires des deux isotopes pris en compte. Il faut donc vérifier que la différence entre les valeurs obtenues en $\delta^{66}\text{Zn}$, $\delta^{67}\text{Zn}$ et $\delta^{68}\text{Zn}$ est cohérente avec les écarts de masse. Ce qui signifie que, dans le cas

d'une bonne analyse, les valeurs du $\delta^{67}\text{Zn}$ et du $\delta^{68}\text{Zn}$ doivent être respectivement ~ 1.5 et ~ 2 fois proportionnelles à celles du $\delta^{66}\text{Zn}$ (cf. Figures III-6 et IV-2 des Chapitres III et IV).

- Cas du Cuivre :

$$\delta^{65}\text{Cu} = 10^3 \times \left(\frac{({}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu})_{\text{échantillon}}}{({}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu})_{\text{NIST}}} - 1 \right)$$

Les 3 valeurs du $\delta^{65}\text{Cu}$ mesurées puis corrigées des rapports isotopiques ${}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn}$, ${}^{67}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn}$ (ou ${}^{68}\text{Zn}/{}^{66}\text{Zn}$) et ${}^{68}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn}$ du standard doivent être évidemment les mêmes. Lorsque la différence entre les trois valeurs delta d'un échantillon est supérieure à la précision analytique, une nouvelle mesure est nécessaire.

II.3.4- Préparation des échantillons et acquisition des données

Avant l'analyse sur MC-ICP-MS, les fractions de Cu et de Zn sont évaporées puis dissoutes dans 0,7 à 1,5ml d'une solution de HNO_3 0,05N qui contient un standard de Zn pour l'analyse du Cu et un standard de Cu pour l'analyse du Zn. La fraction Pb est évaporée puis dissoute dans 0,7 à 1,5ml d'une solution de HNO_3 0,05N contenant un standard de Tl. Les solutions (standards et échantillons) sont introduites dans la MC-ICP-MS par le micro tube d'une pompe péristaltique, extérieure à aspiration libre. Le système est nettoyé plusieurs minutes entre chaque analyse à l'aide de l' HNO_3 à 3% puis à 0.3%. Pour chaque rapport isotopique mesuré, 2 blocs de 20 analyses sont effectués. Les précisions internes et externes sont discutées dans les Chapitres III et IV.

- CHAPITRE III -

VARIATION GEOGRAPHIQUE DES SOURCES D'APPORTS SEDIMENTAIRES AUTOUR DE TAIWAN (Sr, Pb, Zn)

Introduction

Sur la base des contraintes géographiques et courantologiques, quatre sources majeures de sédiments ont été distinguées (Chapitre I). La prochaine étape consiste à déterminer la signature géochimique et isotopique de ces pôles potentiels, et de les comparer aux résultats obtenus sur les forages prélevés autour de Taiwan. Pour ce faire, nous avons compilé les données bibliographiques disponibles sur les Loess de Chine, l'arc de Luzon, le Fleuve Yangtze et le Fleuve Huanghe. Pour ce qui concerne Taiwan même, nous avons: 1- mesuré les signatures isotopiques de différentes roches sédimentaires et volcaniques, ainsi que du matériel particulaire du Fleuve Peinan ; puis : 2- comparé ces données avec celles de la littérature afin de mieux contraindre la signature isotopique de cette Chaîne.

Ce chapitre est rédigé sous la forme d'un article «*Strontium, Lead and Zinc isotopes in marine cores as tracers of sediments provenance: a case study around Taiwan orogen*» en cours de finalisation (accepté, Chemical Geology). Il a pour objectif de déterminer les caractéristiques isotopiques de 5 forages prélevés autour de Taiwan et d'interpréter les différences observées en termes de variations des pourcentages d'apports des différentes sources sédimentaires. Nous avons utilisé des diagrammes de mélange ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction des rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) dans lesquels nous avons représenté les signatures des différents pôles potentiels puis comparé ces dernières aux valeurs mesurées sur les forages. Cette approche nous a permis d'estimer les contributions respectives de ces différents pôles dans chacun des forages. Les compositions isotopiques du Zn disponibles dans la littérature montrent que le matériel terrigène présente une signature isotopique relativement constante, de l'ordre de 0.2-0.3‰. Seuls certaines OIB ou échantillons de lherzolites orogéniques montrent des variations (jusqu'à 0.5‰ ; Ben Othman et al., 2005). Nous avons analysé systématiquement la composition isotopique du Zn des roches de Taiwan, mais également des fractions terrigènes des forages marins. Ces travaux montrent que les roches de Taiwan (volcaniques, sédimentaires et particulaire du Fleuve Peinan) ont une signature isotopique en Zn anormalement élevée. Cette signature particulière en Zn de Taiwan se retrouve également dans un forage marin qui possède la même composition isotopique en Sr et en Pb que Taiwan. Ainsi, ces résultats nous permettent de discuter de l'utilisation potentielle des isotopes du Zn en tant que traceur des sources de sédiments.

Strontium, Lead and Zinc isotopes in marine cores as tracers of sediments provenance: a case study around Taiwan orogen

Yasmine BENTAHILA ^{a}, Dalila BEN OTHMAN ^a, Jean-Marc LUCK ^a*

^aLaboratoire "Dynamique de la Lithosphère" - UMR CNRS-UM2 5573

CC. 60, place E. Bataillon

34095 Montpellier cedex 5

France

*Corresponding author:

Tel: + 33 4 67 14 45 12

Fax: + 33 4 67 14 36 42

Email: bentahil@dstu.univ-montp2.fr

Accepté dans "Chemical Geology"

Abstract

The active collision zone around Taiwan orogen receives various sedimentary inputs such as terrigenous flux from Taiwan and Chinese rivers, oceanic currents and atmospheric dust. In order to determine the present-day respective contributions of these different sources, we analysed the Pb and Sr isotopic compositions of late Quaternary sediments accumulated offshore east Taiwan. Samples of Taiwan Coastal Range (andesites, sandstones, conglomerate and Peinan River terraces and suspended loads) have also been analysed to constrain the mean Taiwan isotopic signature. Mixing lines between the different sources of material evidence that the core located in the Okinawa Trough represents mixture of about 60% of Taiwan, 30%

of Chinese Loess and 10% of Yangtze River contributions. The southernmost core, located close to Luzon Arc, is influenced by Taiwan (60%) and volcanic material (40%). The Sr and Pb isotopic compositions of samples cored in the Manila Trench and in the Huatung Basin are strongly influenced by the Taiwan signature, while the Ryukyu Trench core samples point to significant but variable contributions of Chinese Loess and Yangtze River.

This work also reports Zn isotopic variations in the silicate fraction of these marine core samples. The overall variation in Zn isotopic compositions (expressed as $\delta^{66}\text{Zn}$) is greater than 0.3 per mil (‰) for an analytical precision of $\pm 0.05\text{‰}$. The Zn isotopic signal for most of the marine core samples is similar to the literature data measured on sedimentary material, except for the Manila Trench core samples and the older sample from the Huatung Basin: they present values heavier by 0.2-0.3‰, close to those obtained on all Taiwan rocks and Peinan River suspended loads. These results show: 1- the particular characteristics of Taiwan Zn isotopic compositions on a large scale; and: 2- the possible use of Zn isotopes as tracer of material.

Keywords: Taiwan; Pb-Sr isotopes; Zn isotopes; marine core; sediment source

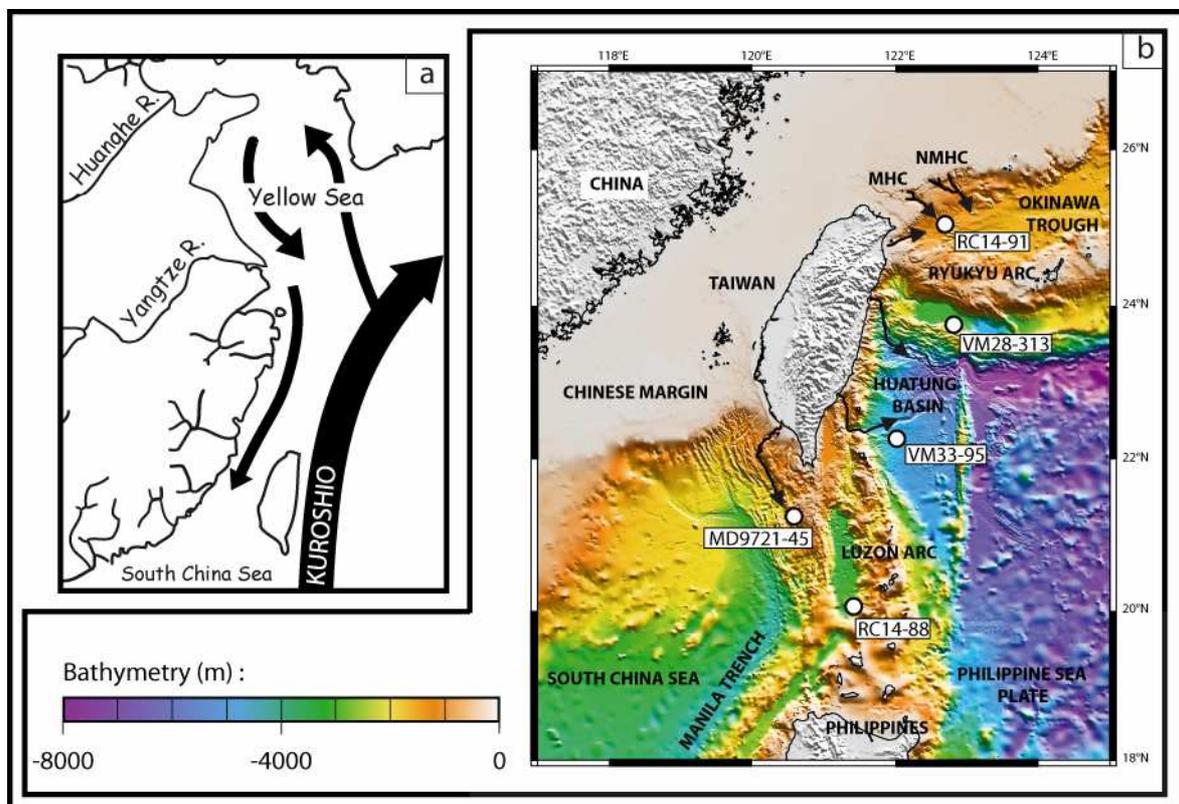
I- Introduction

Taiwan Island is located at the collision boundary between the Philippine Sea Plate and the Asian Continental Plate. The Philippine Sea Plate is advancing northwestward at a mean velocity of approximately 7cm/yr (Lallemant et al., 1997; Seno et al., 1993), plunging down the Ryukyu Trench and leading to the Ryukyu Arc in the front and the Okinawa Trough at the back. The major part of Taiwan Island results from the strong convergence between the two plates, whose convergence boundary is along the Longitudinal Valley. The main structures are parallel to the strike of the suture in a NNE-SSW direction. East of the Longitudinal Valley, the Coastal Range is a manifestation on Taiwan of the Luzon Arc of the Philippine Sea plate. West of the suture, the main geological units are the Eastern Central Range (Tananao schist), the Western Central Range, the Western Foothills and the Coastal Plains. Crustal activities at this plate boundary are to some extent responsible for the high uplifting and denudation rates of Taiwan, making the island an important source of sediments in this continental margin accretion wedge, as evidenced by high sedimentation rates in the Okinawa Trough (Lee, 2001).

The Okinawa Trough setting presents an active hydrodynamic flow due to the passage of the northward Kuroshio Current and its interaction with the highly rugged topography. After passing the Luzon Arc, this major western boundary current of the North Pacific Ocean flows in the NNE direction, with its axis lying very close to the east coast of Taiwan (Figure III-1a). The volume transport and width of Kuroshio increase on its path from northern Philippines to Taiwan (Nitani, 1972). At 22°N-25°N, the Kuroshio is about 300m deep and 170km wide, with a maximum velocity of 1m/s and a volume transport between 15 and 25Sv (Liang et al., 2003).

Figure III-1

(a) General Map showing the present-day main flow paths of Kuroshio and coastal currents off eastern Taiwan and through the Yellow Sea area. (b) Bathymetric map showing the location of the analysed marine cores. The main submarine canyons are underlined as black arrows. MHC is Mien-Hua Canyon. NMHC is North Mien-Hua Canyon



As it flows to the northeast of Taiwan, it loses some of its energy and speed due to collision with the zonally trending East China Sea (ECS), which includes a broad continental shelf and the adjacent Okinawa Trough. Therefore, it is a major current, transporting large quantities of dissolved and particulate matter from low to high latitudes in the western Pacific. Chen (1998) reported that the intrusion of Kuroshio onto the continental shelf constitute the major source for nutrients in the ECS, driving biological productivity in this marginal sea. Surface-water circulation in the ECS is characterized by an interaction between the Kuroshio and the coastal currents, which are diluted by the Huanghe (i.e. Yellow) and Yangtze (i.e. Changjiang) Rivers draining the Chinese mainland (Katoh et al., 1996; Wang et al., 1988).

The Yangtze and the Huanghe (Figure III-1a), the two largest rivers in China, deliver annually 0.5 and 1.08 billion tons of sediments to their mouths, respectively (Hay, 1998). These huge amounts of sediments, constituting about 10% of the world river sediment discharge, govern much of the sedimentary, aquatic, and ecological environments of western Pacific marginal seas such as the Bohai, the Yellow and East China seas (Alexander et al., 1991; Milliman et al., 1985; Zhang, 1995; Zhang, 1999). The Yangtze delivers 478Mt/yr of sediment onto the ECS (Milliman and Meade, 1983), of which a substantial fraction (~60%) is transported southward along the mainland Chinese coast by coastal currents (Milliman et al., 1985). Several studies have attempted to differentiate the origin of the present-day coastal plain sediments and nearby tidal sand ridges in the south-western Yellow Sea: the results vary widely between Yangtze (Yang, 1989; Zhu and An, 1993), Huanghe (Yang et al., 2002; Zhang and Chen, 1992), or both rivers (Li et al., 2001a). Unfortunately, there are only few data on the detailed comparison of Sr and Pb isotopic compositions between the Yangtze and the Huanghe suspended loads whereas this approach would be useful to better constrain the present-day relative contributions of these two major rivers to the Yellow Sea.

Because of the high exhumation rate and ample rainfall, Taiwan's rivers deliver large quantities of material to the Sea (e.g., 185Mt/yr of sediments to the China Sea; Milliman and Meade, 1983). This kind of eroded material transported to the east off Taiwan could be carried northward by the Kuroshio Current. The large supply of terrestrial sediments from Taiwan and China thus appears to be largely sufficient to account for the accumulation of material in the high-sedimentation rate part of the Okinawa Trough, which is less than 10Mt/yr (Hsu, 1998). Nevertheless, the sources of the south Okinawa Trough sediments have been debated for over two decades. Earlier efforts to identify the sources (e.g., the Yangtze,

Huanghe, Chinese Loess, and/or Taiwan's rivers) and transport pathways of the Okinawa Trough sediments were based on chemical characteristics, mineralogy and physical properties of the sediments (e.g., Chen et al., 1992; Chung and Chang, 1995; Chung and Chang, 1996; Li, 1994; Lin and Chen, 1983).

In the first part of this study, we intend to: 1- characterize the Sr and Pb isotopic variability of the detritic part of the present-day marine sediments accumulated off eastern Taiwan; and: 2- use these geographical isotopic variations to identify and quantify the sedimentary contributions of Taiwan orogen versus those by the oceanic currents (i.e. Kuroshio), the suspended loads of large rivers (i.e. Huanghe and/or Yangtze) and the atmospheric dusts (i.e. Chinese Loess).

Radiogenic isotopes are well known as powerful tracers. Variations in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios in continental rocks and rivers suspended loads are mirrored in the isotopic compositions of adjacent marine sediments (e.g., Allègre et al., 1996; Asahara et al., 1995; Biscaye, 1974; France-Lanord et al., 1990; Grousset et al., 1988; Nakai et al., 1993): whole rock Pb isotope analyses have been applied by several authors to sedimentary provenance studies and it appears that the Pb isotopic signature of the source is commonly preserved during sedimentation (Hemming et al., 1995; McDaniel et al., 1994). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio seems unaffected by transport processes and subsequent diagenesis (Dasch, 1969; Goldstein et al., 1984). However, the abundant seawater Sr precipitated in the marine carbonate greatly affects the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the whole sediment, and the provenance of the silicate component in sediment cannot be deduced by using the isotopic ratio of the whole sediment. Therefore, for the marine sediments, we report and discuss only the Sr and Pb isotopic compositions of carbonate-free residues (i.e. silicates).

Some authors show the existence of Zn isotopic variations of up to several per mil among natural samples of silicates and biological materials, which offers a potential geochemical and biochemical tracer (Ben Othman et al., 2001; Bermin et al., 2006; Gélabert et al., 2006; Maréchal, 1998; Maréchal et al., 1999; Pichat et al., 2003). Thus, the second goal of this study is to address the following issues: 1- what are the Zn isotopic compositions of marine sediment silicate fractions accumulated off eastern Taiwan; 2- is there any variation between the different samples; and: 3- is it possible to use this Zn isotope variability as a tracer of material.

II- Location and sampling

Locations of the 5 marine cores studied (provided by the Lamont Observatory) are reported in Figure III-1b and relevant information is provided in Table III-1. The RC14-91 core, collected on the lower slope between northern Taiwan and the southern Okinawa Trough, is located directly under the main present-day path of the Kuroshio Current and within 200km of the massive Yangtze River sediment dispersal system (Chin, 1979; McKee et al., 1983).

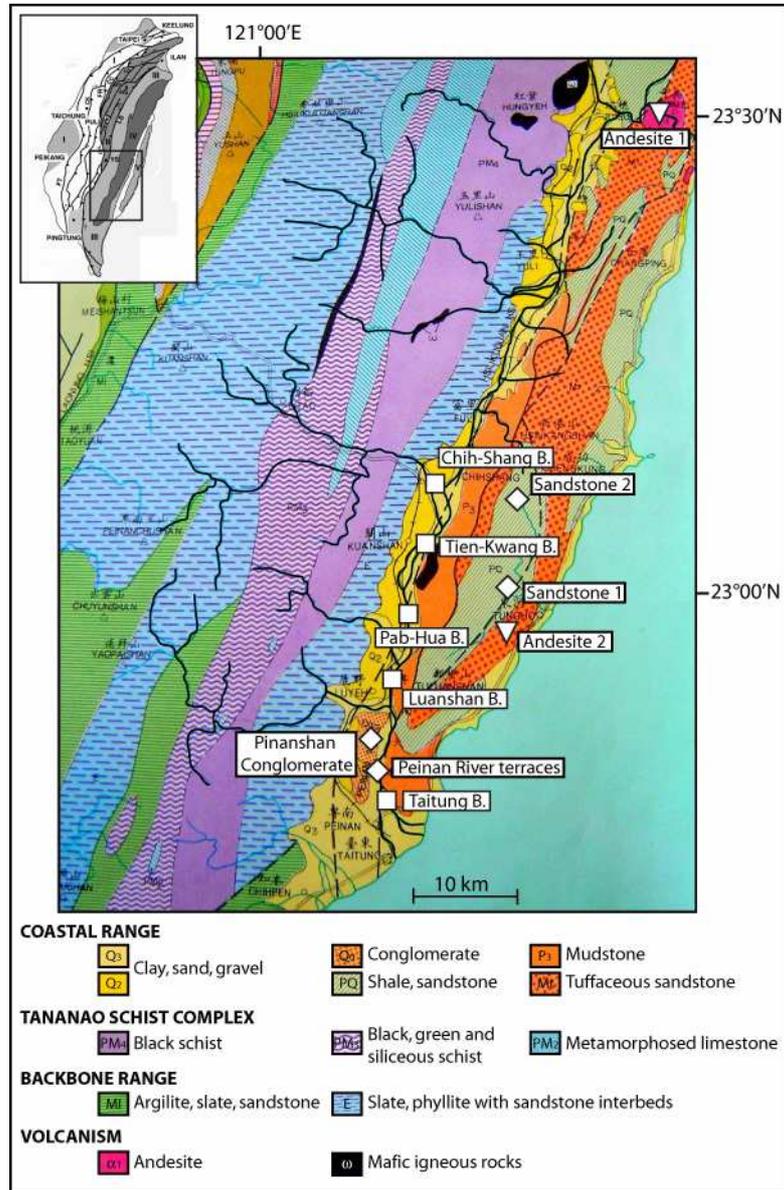
Two cores were collected east of Taiwan, on Ryukyu Trench (VM28-313) and Huatung Basin (VM33-95). A core was taken in the north of the Manila Trench (MD9721-45) and finally, one core was collected within the Luzon Arc (RC14-88). The mineralogy of the 5 cores generally consists of terrigenous clay with a small content of carbonate (<5%). Coarse fractions contain quartz, mica, dark minerals and basic igneous rock fragments (R.L. Bond, LDGO, personal communication).

We have no direct age information on these sediments. However, on the basis of the present-day sedimentation rates reported in the literature, we estimated the age of the bottom sample of each core. A sedimentation rate close to 1.4m/kyr was calculated by Lee et al. (2004) on box core sampling near the RC14-91 core: the older sample is thus probably younger than 7kyrs. In the deep slope off eastern Taiwan, the sedimentation rate as determined from piston core located near the VM28-313 core is about 3cm/kyr (Hung and Chung, 1994): the older sample of VM28-313 is probably younger than 150kyrs. The ¹⁴C ages measured by Wang et al. (1994) on core located near the VM33-95 one are consistent with a mean sedimentation rate of 6cm/kyr: the older sample of VM33-95 is probably younger than 60kyrs. No literature data exist in the RC14-88 core area. If we consider a sedimentation rate close to 3cm/kyr, the older sample of RC14-88 cores is probably younger than 30kyrs. For the MD9721-45 core, unpublished ¹⁴C ages (M.P. Chen, NTU, personal communication) indicate that the bottom sample is younger than 17kyr.

We will consider the different samples of each core as a group and discuss the geochemical variations observed between the different cores.

Figure III-2

Geological map showing the location of Taiwan andesites (triangle), sedimentary rocks (diamond) and sampling sites along Peinan River (square)



We analysed rocks from Taiwan situated on the Coastal Range (Figure III-2). The samples available are Neogene sedimentary rocks (sandstone and conglomerate), samples from Peinan River terraces and andesites from the volcanic basement of the Chi-Mei Igneous complex. In order to better constrain the geochemical signature of the mean present-day

material transported to the Huatung Basin (Figure III-1b), 5 samples of Peinan River suspended load were collected by S. Lin (NTU, Taiwan) near the Chih-Shang, Tien-Kwang, Pab-Hua, Luanshan and Taitung Bridges (Figure III-2) and were analysed. These samples represent the suspended load transported by the Peinan River tributaries which drain a large area of the Eastern Central Range (Tananao Schist).

III- Analytical procedure

III.1- Dissolution

All work was carried out in a clean laboratory, within class 100 hoods under laminar flow, to minimize Zn and Pb contamination. All acids were prepared by sub-boiling analytical grade reagents in all-teflon[®] bottle-neck systems.

III.1.1- Taiwan whole rocks

250mg of agate powdered rock were digested for 48h in a hot mixture of sub-boiled HF/HNO₃ and evaporated to dryness. 1ml of 6N hydrochloric acid was added to the residue. The solution was separated from the residue by centrifugation to yield the first supernatant. The residue was evaporated to dryness. This dissolution procedure was repeated once and all supernatants were put together.

III.1.2- Peinan River suspended loads

Some authors demonstrated that the anthropogenic Pb component can be separated from total Pb by a dilute acid leach (Ng and Patterson, 1982; Shirahata et al., 1980). Therefore, to avoid the effects of possible Pb and Zn anthropogenic contamination from Taiwan industry, 250mg of suspended load were leached with 3ml of 0.5N hydrobromic acid for 3h. Insoluble particles were then centrifuged out. The supernatant was removed and the residue was evaporated to dryness. This leaching procedure was repeated once. The HBr-treated residues were then dissolved using the same procedure as Taiwan whole rocks.

III.1.3- Marine sediments

As Sr is an important seawater constituent, it has to be completely removed from the samples before any Sr isotopic composition can be measured. Approximately 15g of the wet mud samples were rinsed with several washing cycles, using sub-boiled water. In order to: 1- constrain the number of washing cycles required to remove the entire seawater; and: 2-

confirm the insignificant effect of these washing cycles on the detrital component, the washing solutions (WS1, WS2, WS3) of the RC14-91#0 sample were analyzed for their Sr isotopic compositions. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of WS1 and WS2, 0.70919 and 0.70928 respectively, are close to the present-day seawater data (0.70918; Dia et al., 1992), whereas WS3 presents a higher Sr isotopic ratio (0.70954). These results (comforted by trace element contents, not discussed here) suggest that during the third washing cycle, fine detrital particles were leached out of some of their Sr. Following these results, we decided to do only two successive washing cycles.

Powders were homogenized using an agate mortar and about 500mg were put in 0.5N hydrochloric acid to separate “carbonate” from “silicate” fractions (e.g., Asahara et al., 1995). HCl-treated residues, defined here as the detrital component, were digested for 48h in a mixture of sub-boiled HF/HNO₃ at 110°C under pressure and then evaporated to dryness. 1ml of 6N hydrochloric acid was added to the residue and insoluble particles were centrifuged out. The same dissolution procedure was repeated once. A final step involved hot (110°C) aqua regia under pressure for 48h to dissolve the organic residues. After evaporation and centrifugation, all supernatants were put together.

III.2- Ion-exchange separation of Zn, Pb and Sr

The chemical separation and purification of Pb (adapted from Manhès et al., 1978) and Zn were done on DOWEX[®] AG1-X4 anion-exchange resin using teflon[®] columns and appropriate eluting agents: 1.5N HBr, 0.2N HBr, 6N HCl. Because ion-exchange resins may fractionate Zn isotopes, a small amount of H₂O₂ is added to avoid reduction on the resin (see Maréchal et al. (1999) procedure for copper chemistry). Regular tests were carried out on duplicates to confirm that the chemical procedure did not introduce isotopic fractionation. Average total blanks for Pb and Zn chemistry were around 0.1 and 6ng respectively.

Sr was separated from an aliquot of the initial solution on EICHRON[®] Sr Spec ion-exchange resin, a crown-ether Sr-selective resin. Elution with 3N HNO₃ and sub-boiled water separated Sr from other cations. Total procedural blanks for Sr were below 0.3ng.

III.3- Analyses

Trace elements were measured with a typical precision of $\pm 3\text{-}5\%$ at Montpellier on the ICP-MS (VG PlasmaQuad) and at Lyon (Ecole Normale Supérieure) on the X7 CCT.

Sr isotopes were analysed in static mode by Thermal Ionisation Mass Spectrometry (TIMS) with a Finnigan MAT 262 RPQ at Aix-en-Provence (CEREGE). Repeated NBS 987 Sr standard measurements gave a mean value of 0.71025 ± 0.00003 ($2\sigma_m$).

Zn and Pb isotopic compositions were measured at Lyon (Ecole Normale Supérieure) on the P54 MC-ICP-MS (VG Elemental), which achieves the high precision required to measure Zn isotopic variations. The method is based on the monitoring of the isotope ratio of a nearby element with a known isotopic ratio. This method was used to correct radiogenic Pb isotopic ratios using a Tl dopant (Belshaw et al., 1998; Rehkämper and Halliday, 1998; White et al., 2000). It was also used to correct Zn isotope ratios using Cu as a dopant (Maréchal et al., 1999). Thus, a Cu standard (NIST 976) was added to the purified Zn fractions and a [Cu (NIST 976) + Zn (JMC 3-0749L)] standard mixture was run as a bracketing standard. The signal on mass 62 (^{62}Ni) was simultaneously monitored to evaluate the possible isobaric interference of ^{64}Ni on the ^{64}Zn signal: no significant interference was found. The Zn isotopic results are expressed as $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰ = per mil), the relative deviation of $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ sample ratio vs. the Johnson Matthey Company (JMC) standard ratio (Albarède, 2004):

$$\delta^{66}\text{Zn} = 10^3 \times \left(\frac{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{sample}}}{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC}}} - 1 \right)$$

Because of the higher abundance of the mass ^{66}Zn , $\delta^{66}\text{Zn}$ is preferred to $\delta^{68}\text{Zn}$ in expressing the Zn isotopic variations. The precision on a typical analysis of 500ng Zn is $\pm 0.015\text{-}0.020\text{‰}$ ($2\sigma_m$) on $\delta^{66}\text{Zn}$. The external reproducibility, obtained through replicate measurements of the same sample is $\pm 0.02\text{-}0.03 \text{‰}$. As a result, the overall precision on $\delta^{66}\text{Zn}$ is $\pm 0.04\text{-}0.05 \text{‰}$ in delta units, which is the precision on the ratios already corrected for mass-fractionation. The overall precision on $\delta^{67}\text{Zn}$ (a small isotope) and $\delta^{68}\text{Zn}$ is $\pm 0.12\text{-}0.15 \text{‰}$ (Luck et al., 2005).

IV- Results

Pb, Sr, Rb and Zn concentrations and Sr-Pb-Zn isotopic compositions for the individual core samples, Taiwan rocks and Peinan River suspended loads are reported in Tables 1 and 2, respectively.

Table III-1

Zn, Rb, Sr and Pb concentrations (ppm) and Sr, Pb, Zn isotopic compositions of marine core Silicate (Sil.) fractions. Also reported are the Sr isotopic values of some marine core Carbonate (Carb.) fractions. The Zn isotopic value of the MD9721-45#4 sample is the mean value of the two samples data reported in Figure III-7. The Zn isotopic values reported in italics are based on the mean of 2 deltas only (see text)

Samples	Position from top (cm)	[Zn] _{sil}	[Rb] _{sil}	[Sr] _{sil}	[Pb] _{sil}	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr _{carb.}	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr _{sil}	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb _{sil}	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb _{sil}	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb _{sil}	$\delta^{66}\text{Zn}$ (‰)
RC14-91 (Okinawa Basin) - Latitude : 25°03'N - Longitude : 122°42'E - Water Depth : 1481m											
#0	46	92.0	127.7	88.4	9.3	0.70979 ± 0.00002	0.71881 ± 0.00003	18.692 ± 0.006	15.661 ± 0.008	39.039 ± 0.026	0.32 ± 0.04
#1	293	80.8	78.0	93.7	8.8	-	0.71871 ± 0.00003	18.713 ± 0.008	15.668 ± 0.009	39.127 ± 0.029	0.27 ± 0.04
#2	490	85.5	15.9	42.2	8.8	0.70978 ± 0.00002	0.71988 ± 0.00003	18.679 ± 0.006	15.650 ± 0.008	38.992 ± 0.025	0.26 ± 0.04
#3	798	90.7	127.1	99.0	9.8	-	0.71977 ± 0.00004	18.725 ± 0.007	15.658 ± 0.008	39.053 ± 0.026	0.26 ± 0.04
#4	893	79.9	110.4	98.5	8.6	-	0.71912 ± 0.00002	18.704 ± 0.006	15.660 ± 0.008	39.092 ± 0.026	0.29 ± 0.03
#5	992	85.0	19.6	66.8	9.9	0.70970 ± 0.00003	0.71996 ± 0.00002	18.718 ± 0.007	15.657 ± 0.008	39.040 ± 0.026	0.41 ± 0.06
VM28-313 (Ryukyu Trench) - Latitude : 23°45'N - Longitude : 122°49'E - Water Depth : 3298m											
#0	4	109.9	22.2	65.6	34.9	-	0.71151 ± 0.00002	18.249 ± 0.006	15.599 ± 0.008	38.370 ± 0.026	0.27 ± 0.05
#1	91	91.4	10.5	31.9	6.4	-	0.71301 ± 0.00002	18.606 ± 0.006	15.663 ± 0.008	39.008 ± 0.026	-
#2	192	95.5	26.2	77.0	7.6	-	0.71625 ± 0.00002	18.674 ± 0.006	15.668 ± 0.008	39.087 ± 0.027	0.32 ± 0.05
#3	291	105.0	100.9	81.2	8.3	-	0.71520 ± 0.00003	18.667 ± 0.006	15.660 ± 0.008	39.003 ± 0.025	0.36 ± 0.07
#4	391	99.9	13.5	69.7	8.3	-	-	18.707 ± 0.006	15.667 ± 0.008	39.065 ± 0.026	0.24 ± 0.06
#5	460	89.5	119.0	91.6	7.4	-	0.71758 ± 0.00005	18.696 ± 0.006	15.670 ± 0.008	39.090 ± 0.026	0.35 ± 0.05
VM33-95 (Huatung Basin) - Latitude : 22°16'N - Longitude : 122°02'E - Water Depth : 4664m											
#0	7	73.6	92.1	92.2	9.3	-	0.71264 ± 0.00007	18.438 ± 0.006	15.618 ± 0.008	38.705 ± 0.025	0.31 ± 0.04
#1	92	81.5	116.6	85.1	16.4	-	-	18.529 ± 0.006	15.636 ± 0.008	38.870 ± 0.026	0.31 ± 0.04
#2	362	94.3	103.2	107.4	10.3	-	0.71315 ± 0.00005	18.551 ± 0.006	15.635 ± 0.007	38.883 ± 0.025	0.42 ± 0.04
MD9721-45 (Manila Trench) - Latitude : 21°15'N - Longitude : 120°35'E - Water Depth : 1408m											
#0	23	87.7	13.6	80.7	6.3	-	0.71414 ± 0.00003	18.587 ± 0.006	15.659 ± 0.008	38.993 ± 0.026	0.53 ± 0.04
#1	573	78.8	54.5	104.2	6.1	-	0.71374 ± 0.00002	18.600 ± 0.006	15.659 ± 0.008	39.019 ± 0.026	0.60 ± 0.05
#2	986	76.9	46.7	107.5	5.6	-	0.71240 ± 0.00002	18.617 ± 0.006	15.653 ± 0.008	38.986 ± 0.025	0.45 ± 0.05
#3	1470	59.1	68.7	101.5	5.7	-	0.71426 ± 0.00002	18.507 ± 0.006	15.655 ± 0.008	38.954 ± 0.025	0.54 ± 0.05
#4	2360	42.8	59.1	104.8	6.2	-	0.71465 ± 0.00002	-	-	-	0.49 ± 0.05
RC14-88 (Luzon Arc) - Latitude : 20°05'N - Longitude : 121°25'E - Water Depth : 3210m											
#0	6	89.7	8.2	173.1	8.1	0.70931 ± 0.00008	0.70654 ± 0.00002	18.533 ± 0.007	15.627 ± 0.008	38.763 ± 0.025	0.33 ± 0.04
#1	91	121.9	11.0	146.0	10.8	0.70944 ± 0.00009	0.70763 ± 0.00003	18.524 ± 0.006	15.625 ± 0.008	38.759 ± 0.025	0.24 ± 0.03

IV.1- Sr and Pb concentrations

The Pb concentrations in the silicate fraction of marine cores range from 5.6 to 34.9ppm: these values are in agreement with the commonly admitted values for the Upper Continental Crust (UCC), which are about 20ppm (Taylor and McLennan, 1995). However, the Sr concentrations range from 31.9 to 173.1ppm: these values are smaller than the Sr concentration of the UCC (350ppm; Taylor and McLennan, 1995). To confirm that these low Sr concentrations do not result from an important leaching of the detrital Sr during the chemical separation of the carbonate and silicate fractions, we measured the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio of the so-called HCl-leach carbonate fractions of several samples, and compared these ratios with the isotopic composition of the present-day seawater (0.70918; Dia et al., 1992). The

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values obtained for these carbonate fractions are somewhat more radiogenic than the present-day seawater isotopic composition (Table III-1): these results suggest a possible leach of the finest clay particles during the HCl-leaching procedure. Therefore, we tried to estimate the proportion of Sr which could originate from the detrital clay. For the RC14-91#0 sample, if we consider that: 1- the clay fraction has an $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio similar to that of the residue fraction (~ 0.719); and: 2- the “pure” carbonate fraction has an isotopic composition equal to present-day seawater (0.70918), then 94% of the Sr (0.70979) contained in the leaching fraction would come from the carbonate, and 6% from the clay. As the RC14-91#0 leaching fraction contains 35 μg of Sr (for 500mg of bulk sample), these results infer that 2 μg of this Sr could come from the clay. Thus, for one gram of sediment, the leaching procedure could have leached a maximum of 4ppm Sr from the clay. Consequently, if the finest clay had not been leached, the initial concentration of the detrital fraction would have been about 92.4ppm maximum (as the Sr concentration of the silicate is 88.4ppm; Table III-1). This is still a factor of 4 lower than the Sr concentration of the UCC. Even though the leaching procedure used for removing the carbonate may induce some Sr leaching out of the clay, the effect is probably not more than a few ppm.

IV.2- Sr and Pb isotopic compositions

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ isotopic compositions of the silicate fractions of core samples range from 0.70654 to 0.71996 and from 18.249 to 18.725 respectively (Figures III-3, III-4 and III-5, Table III-1).

The Figures III-3a and III-3b summarize the latitudinal variations in Sr and Pb isotopes for the marine cores. Note that the present-day sample of the VM28-313 core (i.e. #0) plots far outside its group, with unradiogenic Pb isotopic compositions and high Pb concentration (Table III-1) which suggest : 1- an analytical artefact; 2- a contamination by anthropogenic lead; or: 3- a natural trend due to a strong present-day contribution by an unradiogenic source.

The latter seems unlikely as the most unradiogenic source reported in this area is the Luzon Arc in the south of Taiwan, which presents more radiogenic Pb compositions than this sample (Figure III-5). An initial anthropogenic contamination seems also unlikely as this unradiogenic composition was measured on the silicate fraction of this marine sample: the separation of carbonate and silicate fraction using dilute acid would probably have removed

any anthropogenic lead (Ng and Patterson, 1982; Shirahata et al., 1980). As this sample could unfortunately not be replicated, and as an accidental contamination in the lab cannot be ruled out, it will not be considered further.

Table III-2

Zn, Rb, Sr and Pb concentrations (ppm) and Sr, Pb, Zn isotopic compositions of Taiwan Whole Rock (WR) and Peinan River Whole Rock (WR), Leach (L - expressed in μg per gram of sample) and Residue (R) suspended load. The analyses of WR fractions were done on different powder aliquots than L and R fractions. The Zn isotopic value reported in italics is based on the mean of 2 deltas only (see text)

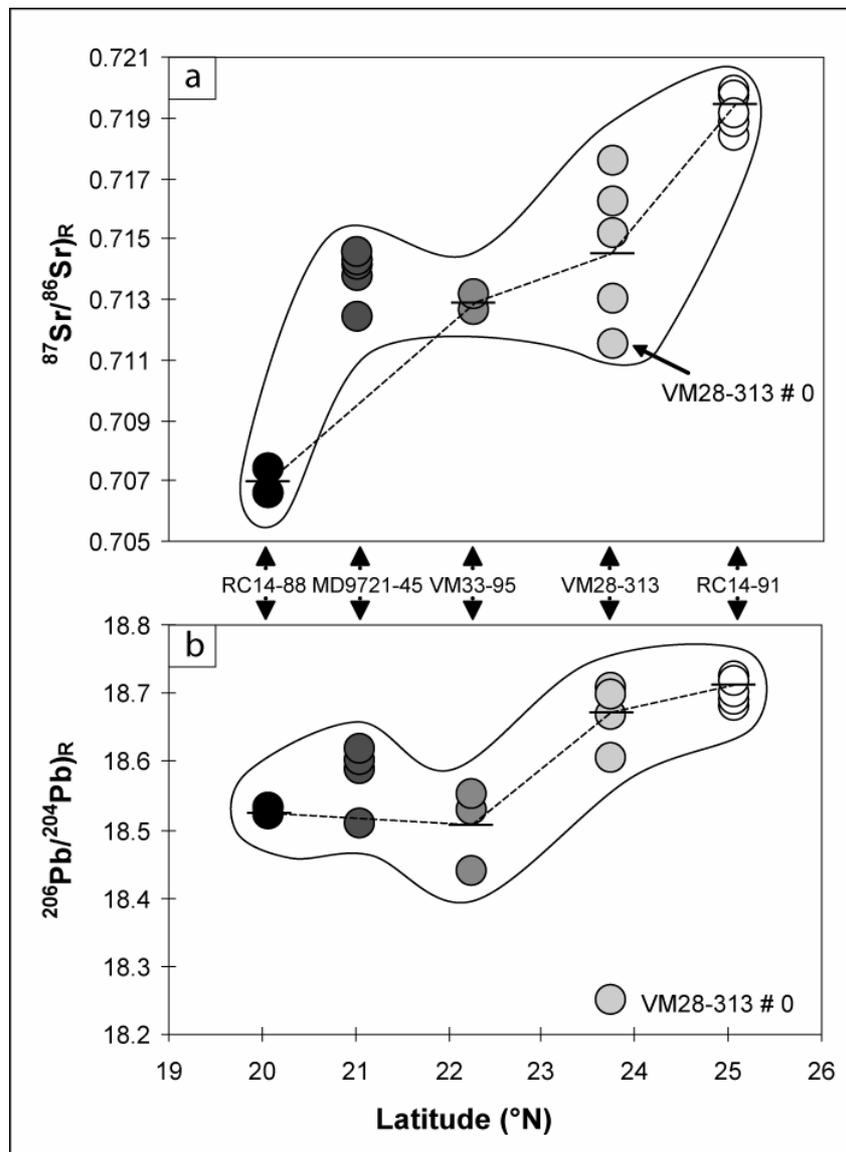
Samples		[Zn]	[Rb]	[Sr]	[Pb]	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\delta^{66}\text{Zn}(\text{‰})$
Taiwan Rocks:										
Andesite 1	WR	68.8	0.1	32.0	9.8	0.70435 \pm 0.00004	18.280 \pm 0.007	15.564 \pm 0.008	38.481 \pm 0.025	0.55 \pm 0.05
Andesite 2	WR	23.8	0.1	55.5	10.5	0.70372 \pm 0.00002	18.250 \pm 0.008	15.588 \pm 0.009	38.404 \pm 0.028	-
Sandstone 1	WR	50.7	0.6	10.1	11.5	-	18.505 \pm 0.006	15.651 \pm 0.008	38.952 \pm 0.025	0.45 \pm 0.04
Sandstone 2	WR	54.2	3.1	74.4	11.6	0.71269 \pm 0.00003	18.583 \pm 0.006	15.663 \pm 0.008	39.011 \pm 0.026	0.48 \pm 0.05
Pinanshan Conglomerate	WR	31.2	2.2	29.6	5.9	0.71047 \pm 0.00002	18.620 \pm 0.006	15.665 \pm 0.008	38.986 \pm 0.026	-
Peinan River terraces	WR	41.1	1.1	12.8	14.5	0.71396 \pm 0.00002	18.517 \pm 0.007	15.676 \pm 0.009	39.074 \pm 0.031	-
	WR	40.9	1.8	8.9	10.5	0.71335 \pm 0.00002	18.510 \pm 0.006	15.661 \pm 0.008	39.001 \pm 0.028	-
Peinan River suspended load :										
Chih-shang Bridge	WR	51.6	20.7	40.6	14.8	-	18.639 \pm 0.006	15.672 \pm 0.008	38.999 \pm 0.028	-
	L	12.1	-	-	10.3	-	18.636 \pm 0.007	15.675 \pm 0.008	38.996 \pm 0.029	-
	R	35.4	1.7	1.3	3.2	0.71182 \pm 0.00002	18.659 \pm 0.008	15.678 \pm 0.009	39.053 \pm 0.031	0.49 \pm 0.04
Tien-kwang Bridge	WR	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	L	7.2	-	-	7.8	-	18.630 \pm 0.007	15.673 \pm 0.009	38.980 \pm 0.028	-
	R	35.2	1.3	0.4	2.1	-	18.663 \pm 0.006	15.676 \pm 0.008	39.048 \pm 0.026	0.42 \pm 0.04
Pab-hua Bridge	WR	82.2	16.7	70.4	24.3	0.71235 \pm 0.00004	-	-	-	-
	L	42.5	-	-	12.5	-	18.604 \pm 0.007	15.670 \pm 0.008	38.956 \pm 0.028	-
	R	39.0	1.8	0.5	3.1	0.71248 \pm 0.00003	18.640 \pm 0.007	15.670 \pm 0.008	39.024 \pm 0.026	0.58 \pm 0.04
Luanshan Bridge	WR	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	L	12.4	-	-	14.1	-	18.614 \pm 0.007	15.666 \pm 0.008	38.957 \pm 0.027	-
	R	46.4	2.1	0.5	3.0	-	18.650 \pm 0.006	15.677 \pm 0.008	39.049 \pm 0.026	-
Taitung Bridge	WR	54.0	23.9	62.3	18.2	-	18.498 \pm 0.006	15.644 \pm 0.008	38.910 \pm 0.026	-
	L	8.6	-	-	8.1	-	18.494 \pm 0.007	15.634 \pm 0.009	38.897 \pm 0.028	-
	R	49.8	2.4	0.5	3.3	-	18.507 \pm 0.006	15.647 \pm 0.008	38.928 \pm 0.026	-

The RC14-91 and RC14-88 core samples yield remarkably clustered radiogenic Pb and Sr isotopic compositions whereas the data measured on VM28-313 core samples are spread out, in particular for their Sr isotopic compositions (Figure III-3a): the latter range from the quite radiogenic compositions measured on Okinawa Trough samples (RC14-91) to intermediate compositions measured on Huatung Basin samples (VM33-95). The RC14-88 samples are clearly distinguished from all others by their unradiogenic Sr isotopic compositions whereas their Pb isotopic compositions are similar to the mean values measured

on VM33-95 core samples (Figure III-3b). Finally, sediments from the Manila Trench core (MD9721-45) have Sr and Pb isotopic values slightly but significantly more radiogenic than those measured on marine core samples collected in the Huatung Basin.

Figure III-3

Latitudinal variations in (a) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and (b) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios of the marine cores silicate fraction. Data obtained on the marine sediments are represented by circles, ranging from white to black from North to South. Dashed line joins the mean values (except MD9721-45 samples; see text)



The MD9721-45 marine core is located west of the Manila Trench and not directly beneath the Kuroshio influences (Figure III-1). For this reason, it needs to be considered independently from the other cores. The four other marine cores, which are located in the path of the Kuroshio Current, show a progressive increase in $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios of the silicate fractions from south to north (Figure III-3) which indicates that at least one source with radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios supplies a progressively increasing proportion of material.

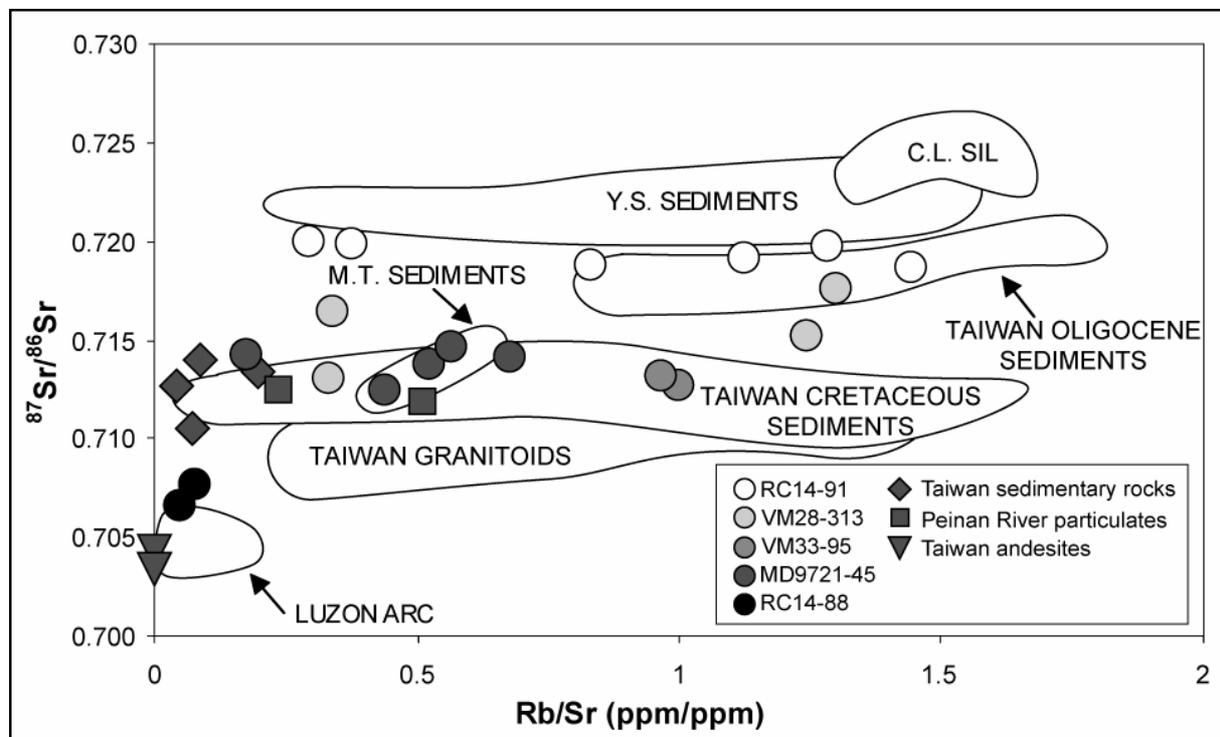
The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. Rb/Sr (ppm/ppm) diagram shows that the Rb/Sr ratios are spread out for the silicate fraction of marine cores whereas the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios are generally clustered (Figure III-4). These results suggest that the Rb/Sr ratios probably reflect chemical fractionation in response to more intense chemical weathering, contrary to the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios which reflect the signature of the marine sediments source(s).

Excluding the VM28-313 core, all samples show rather grouped $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios inside each core. Taiwan sedimentary materials and Peinan River suspended loads have similar $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios which are consistent with those measured in the literature on Taiwan granitoids and Cretaceous sediments (Jahn et al., 1986; Lan et al., 1995).

Taiwan andesites present the least radiogenic values, similar to those of the Luzon Arc samples (Figure III-4; Defant et al., 1990; McDermott et al., 1993) and to those of andesites samples collected in the Coastal Range (0.70335-0.70557; Chen et al., 1990b). The Okinawa Trough (RC14-91) isotopic compositions are similar to the literature data measured on Yellow Sea sediments (Asahara et al., 1995) and on Taiwan Oligocene sediments (Lan et al., 2002). The RC14-88 core samples have values similar to those measured on Luzon Arc (Defant et al., 1990; McDermott et al., 1993). The range of values for the sediments located in the Manila Trench (MD9721-45) and in the Huatung Basin (VM33-95) are consistent with the literature data reported for Manila Trench sediments (McDermott et al., 1993), Taiwan granitoids and Cretaceous sediments (Jahn et al., 1986; Lan et al., 1995) and with the Taiwan sedimentary rocks and Peinan River suspended loads (this study). These values are also in agreement with the Sr isotopic compositions measured on five cores collected near the Manila Trench (0.71175-0.71524; Chen et al., 1990b). Finally, the VM28-313 core samples present values intermediate between the isotopic signature of the Okinawa Trough core samples (RC14-91) and the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios displayed by Taiwan sedimentary rocks.

Figure III-4

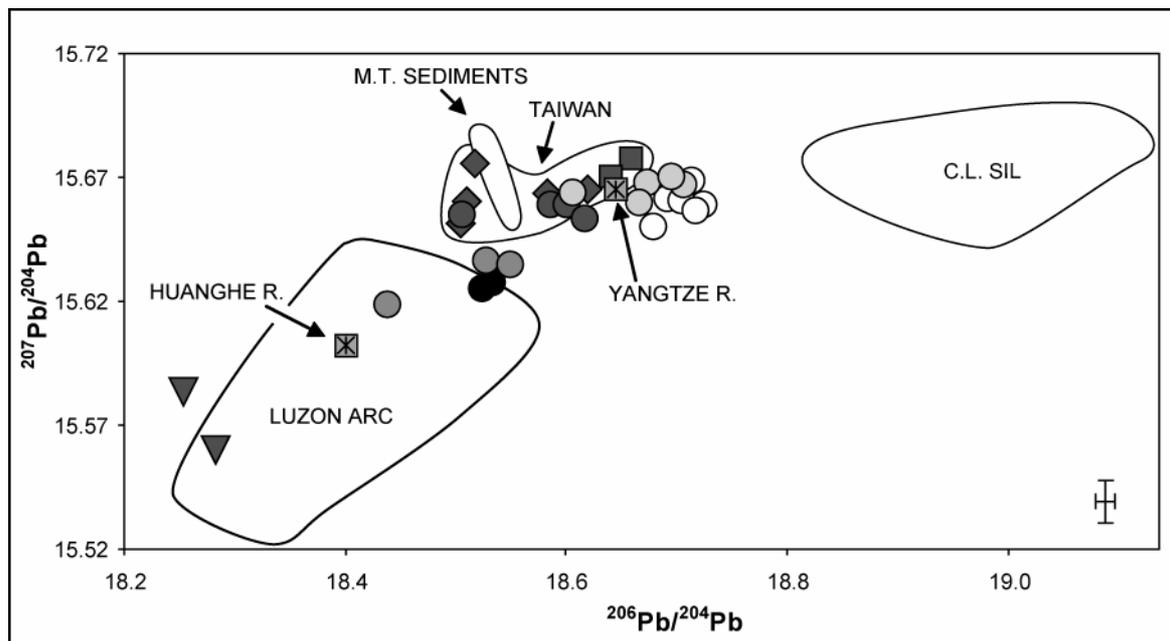
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. Rb/Sr (ppm/ppm) ratios for the marine cores silicate fraction, Taiwan whole rock and Peinan River suspended load. Also reported are the isotopic ranges of Yellow Sea (Y.S.) sediments (Asahara et al., 1995), Chinese Loess silicate fractions (C.L. SIL) (Asahara et al., 1999; Sun, 2005), Taiwan granitoids (Jahn et al., 1986; Lan et al., 1995), Taiwan Cretaceous and Oligocene sediments (Lan et al., 2002; Lan et al., 1995), Manila Trench (M.T.) sediments and Luzon volcanic Arc (Defant et al., 1990; McDermott et al., 1993). The Rb/Sr ratios reported for the Peinan River suspended loads are those measured on Whole Rock (WR) fractions (Table III-2; see text for full discussion)



Overall, similar distinctions are observed on the Pb-Pb diagram (Figure III-5): the southernmost samples (RC14-88) yield unradiogenic Pb isotopic values close to those of the Luzon Arc whereas the Okinawa Trough and Ryukyu Trench cores present the most radiogenic data in $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. In the same way, the samples situated near the Manila Trench present intermediate values close to those measured on Peinan River suspended loads, on Taiwan sedimentary rocks and on Manila Trench sediments (McDermott et al., 1993).

Figure III-5

Pb isotopic data of marine cores silicate fraction, Taiwan whole rock and Peinan River suspended load. Also reported are the Pb isotopic compositions of Chinese Loess silicate fractions (C.L. SIL) (Godfrey, 2002; Jones et al., 2000; Pettke et al., 2000), Yangtze and Huanghe Rivers (crossed squares; Millot et al., 2004), Manila Trench (M.T.) sediments and Luzon volcanic Arc (McDermott et al., 1993). Data symbols as in Figure III-4



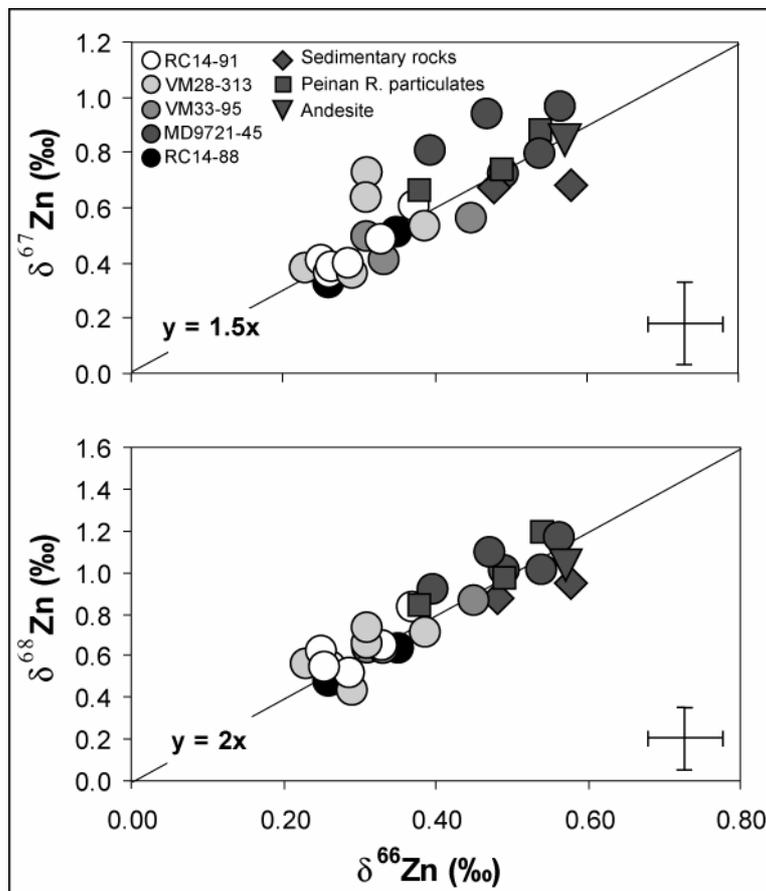
IV.3- Zn concentrations and isotopic compositions

The Zn concentrations in the silicate fraction of marine cores range from 42.8 to 121.9ppm (Table III-1): these values are in agreement with the commonly admitted value for the UCC, which is about 71ppm (Taylor and McLennan, 1995). The Zn concentrations obtained on the bulk fractions of Peinan River suspended loads (Table III-2) are in good agreement with those measured in a non-typhoon time on six Taiwanese rivers (74ppm; Carey et al., 2002). We report the first $\delta^{66}\text{Zn}$ values on the silicate (i.e. terrigenous) fractions of the marine samples and on Taiwan whole rocks and Peinan River suspended loads. The $\delta^{67}\text{Zn}$ and $\delta^{68}\text{Zn}$ values were also considered to confirm the validity of the measurements: it can be

checked that $\delta^{66}\text{Zn}$, $\delta^{67}\text{Zn}$ and $\delta^{68}\text{Zn}$ values give results consistent with the mass-dependent fractionation law, i.e. $\delta^{67}\text{Zn} = 1.5 * \delta^{66}\text{Zn}$ and $\delta^{68}\text{Zn} = 2.0 * \delta^{66}\text{Zn}$ (Figure III-6).

Figure III-6

$\delta^{68}\text{Zn}$ and $\delta^{67}\text{Zn}$ plotted vs. $\delta^{66}\text{Zn}$ values for the marine cores silicate fraction and Taiwan samples. The slopes vary in proportion with mass differences: 2 and 1.5, respectively



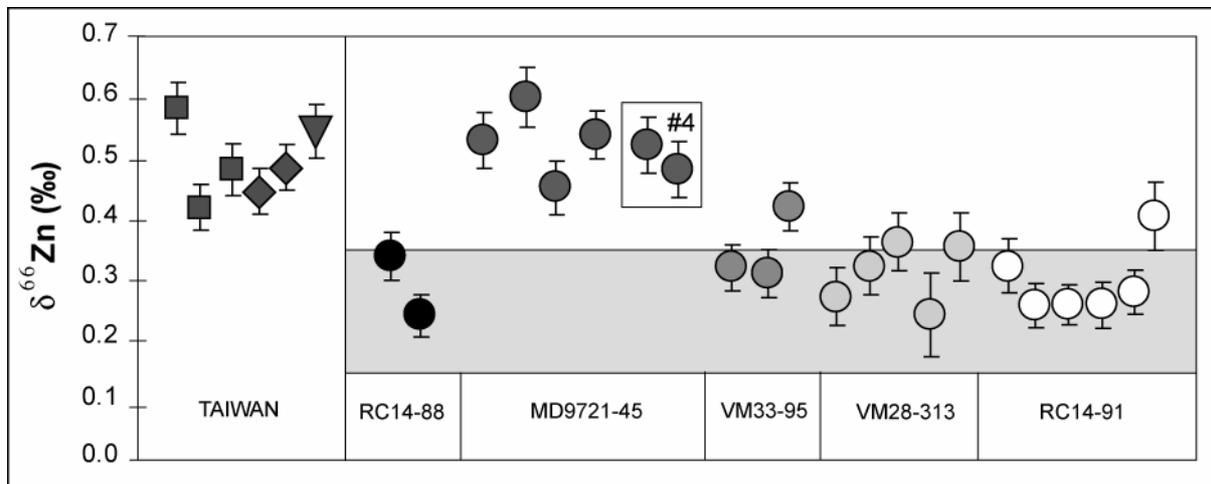
We report in Table III-1, Table III-2 and Figure III-7, and discuss the mean $\delta^{66}\text{Zn}$ value of each sample: the mean is that of the 3 deltas ($\delta^{66}\text{Zn}$, $\delta^{67}\text{Zn}$ and $\delta^{68}\text{Zn}$) normalized to a difference of two mass units, i.e. $\delta^{66}\text{Zn}$. For the MD9721-45#0, MD9721-45#2, VM28-313#2, VM28-313#5 and Sandstone 2 samples, which have a $\delta^{67}\text{Zn}$ value outside the error bar from the expected value (Figure III-6), the mean $\delta^{66}\text{Zn}$ value is based on $\delta^{66}\text{Zn}$ and $\delta^{68}\text{Zn}$ only: the

values of these samples are reported in italics in Tables III-1 and III-2. The full replicate analysis (dissolution, chemical separation and mass spectrometry) of sample MD9721-45#4 (Figure III-7) shows a very good reproducibility.

The $\delta^{66}\text{Zn}$ values of marine core samples are relatively homogenous (Figure III-7) and present values similar to those measured on sedimentary material (0.15-0.35‰; Ben Othman et al., 2001; Maréchal et al., 1999). However, some results differ: 1- all the values measured on MD9721-45 core (Manila Trench) and the value measured on the older sample from the Huatung Basin (VM33-95) lie out of the quoted range of the terrigenous materials; the values range between 0.46 to 0.56‰. The difference with the terrigenous material domain is small, but definitely larger than error bars; and: 2- rocks from Taiwan display similarly heavy $\delta^{66}\text{Zn}$ values; two pelites (not discussed here) from North Taiwan also show high isotopic compositions at 0.42 and 0.50‰. This feature seems to be characteristic of large parts of Taiwan, since the Peinan River suspended loads (averaging Eastern Central Range exposed lithology) also show high $\delta^{66}\text{Zn}$ values.

Figure III-7

Zn isotopic compositions of the marine cores silicate fraction, Taiwan andesites and sandstones and Peinan River suspended loads. Box #4 indicate full duplicate (see text). The domain defined by the literature data obtained on sedimentary material is reported in grey (Ben Othman et al., 2001; Maréchal et al., 1999). Data symbols as in Figure III-4



V- Discussion

V.1- Potential source areas

On the basis of geology, currentology and Sr-Pb systematics, four main potential sources of terrigenous material can be distinguished: 1- the material eroded from the Luzon Arc can be transported northward by the Kuroshio Current; 2- the Yangtze and Huanghe Rivers suspended loads can be transported to the studied area through the Mien-Hua and the North Mien-Hua Canyons, which connect the shelf of the East China Sea (ECS) with the Okinawa Trough (Figure III-1b); 3- the Chinese Loess can be transported either from the ECS by the currents or directly from the China Craton through the atmosphere; and: 4- the Taiwan rocks. The mean isotopic signatures of these sources are reported in Table III-3.

The choice of end-member average geochemical characteristic was rather simple for the Luzon volcanic rocks (Defant et al., 1990; McDermott et al., 1993) and the Yangtze - Huanghe Rivers (Gaillardet et al., 2003; Millot et al., 2004; Yang et al., 2002). For the Chinese loess and Taiwan end-members the mean isotopic signatures were chosen as follows:

V.1.1- Chinese Loess

This end-member has to be considered as a potentially important source because several pelagic sediment cores covering the Central North Pacific region have revealed a dominantly aeolian component in the silicate fractions (Jones et al., 1994; Nakai et al., 1993; Rea, 1994; Rea and Hovan, 1995; Weber et al., 1996): Gao et al. (1992) report that Loess can account for 20 to 70% of the total input of mineral material to the Yellow Sea. However most of the isotopic measurements from the literature have been made on bulk material which in many cases include a carbonate fraction (biogenic or weathering) and cannot be directly compared with measurements made on the carbonate-free fraction of marine sediments (see a review by Grousset and Biscaye, 2005). As we eliminated the carbonate fraction from the marine sediments, we only report the isotopic measurements from the literature which have been made on Chinese silicate fraction.

Jones et al. (2000) have analysed the Pb isotopic compositions on Chinese Loess silicate fractions ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=19.037$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.685$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=39.280$), but not the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio. Godfrey (2002) has measured the Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.988$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.660$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=39.273$) and Sr isotopic compositions of the aeolian silicate fraction of the red

clays region of the Central North Pacific: the Pb isotopic compositions are consistent with those measured on Chinese Loess silicate fractions (Jones et al., 2000). Sun (2005) has measured the Sr isotopic compositions of the <20µm silicate fractions of Chinese Loess but not the Pb isotopic ratio. Pettke et al. (2000) have measured the Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.966$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.671$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=39.174$) and Sr isotopic values of the ODP Site 885 marine sediments from the marginal Pacific which are also dominated by aeolian dust derived from Central Asia. There is no significant difference between the Pb isotopic values obtained on aeolian silicate fractions of red clays (Godfrey, 2002), Chinese Loess silicate fractions (Jones et al., 2000), and ODP Site 885 marine sediments (Pettke et al., 2000). These values are also in agreement with preliminary data presented by two of the authors (D.B.O. and J.M.L.) on residual fractions of Chinese Loess: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.95$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.67$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=39.15$ (Ben Othman et al., 2001). This suggests that the Pb isotopic compositions of the dust are not influenced by the processes of chemical weathering, aeolian transport and sediment storage on the seafloor. As Jones et al. (2000) and Godfrey (2002) did not report the Pb concentration, we use in this paper the average of Pb concentrations measured by Pettke et al. (2000) and the average of Pb isotopic values measured by Jones et al. (2000), Pettke et al. (2000) and Godfrey (2002) as representative of the Chinese Loess end-member (C.L. SIL; Figure III-8 and Table III-3).

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of the <20µm silicate fractions of Chinese Loess ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.72462$; Sun, 2005) are consistent with those of the 2-20µm silicate fractions of Chinese Loess ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.72420$; Asahara et al., 1999) and those of the red clays region of the Central North Pacific ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.72230$; Godfrey, 2002). These values are significantly different from those of the silicate fractions of the ODP Site 885 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.71449$; Pettke et al., 2000). Sun (2005) proposes that the Central North Pacific has a dominant source of aeolian dust from the arid and semiarid areas of China, while the lower values of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the marginal Pacific (e.g., ODP Site 885) are mostly due to the relatively high content of volcanic minerals (Nakai et al., 1993). As Godfrey (2002) did not report the Sr concentration, we use in this paper the average (103ppm) of Sr concentrations measured by Sun (2005) and Asahara et al. (1999) as representative of the Chinese Loess end-member (C.L. SIL, Table III-3): this value is consistent with the results obtained by Gallet et al. (1996) who conducted leaching experiments on Chinese Loess: the residues have a Sr content range of 120-140ppm. For the Sr isotopic values, we use the average of Sr isotopic compositions measured by Sun

(2005), Asahara et al. (1999) and Godfrey (2002) as representative of the Chinese Loess end-member (C.L. SIL; Figure III-8 and Table III-3).

Table III-3

Present-day average Sr and Pb concentrations (ppm) and isotopic compositions for the potential end-members used in Figure III-8

End members	[Sr]	[Pb]	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	References
Volcanic Arcs	650	40	0.7042	18.462	15.594	38.677	McDermott et al. (1993)
Huanghe R.	220	30	0.7212	18.278	15.583	38.503	Gaillardet et al. (1999)
Yangtze R.	100	40	0.7300	18.629	15.679	38.854	Gaillardet et al. (2003); Millot et al. (2004)
Taiwan*	50	20	0.7122	18.650	15.674	39.039	This study*
C.L. SIL	100	10	0.7246	18.986	15.674	39.207	Pekkle et al. (2000); Jones et al. (2000) Sun (2005)

*The Taiwan end-member used in this paper corresponds to the average of Peinan River particulate: see the text for discussion

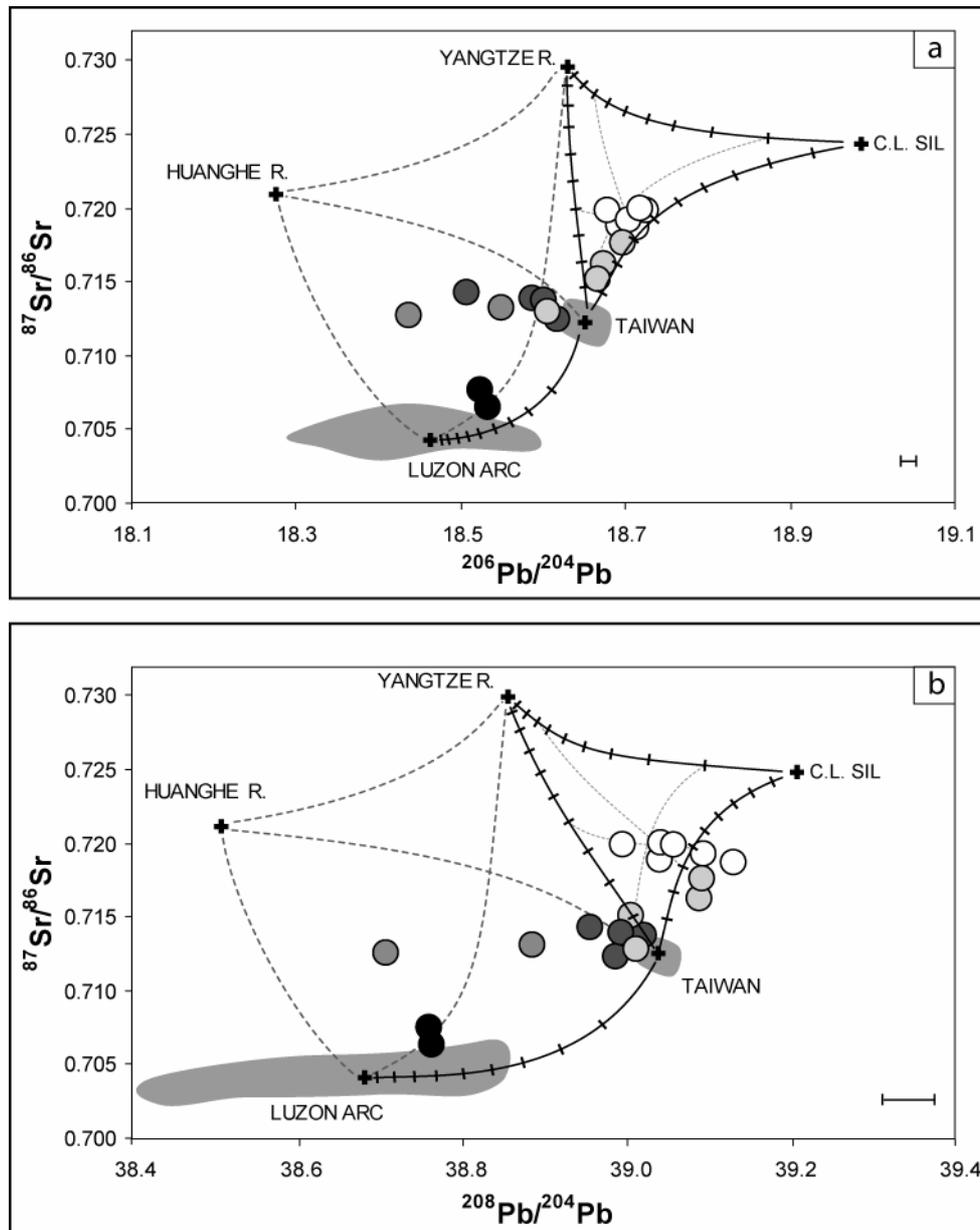
V.1.2- Taiwan

Several studies have measured the Sr isotopic compositions of different rocks from the Taiwan Central Range. As an example, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of Taiwan granitoids range from 0.70821 to 0.71328 (Jahn et al., 1986; Lan et al., 1995; Lan et al., 1990) and the Taiwan sediments from 0.71017 to 0.72216 (Chen et al., 1990a; Lan et al., 2002; Lan et al., 1995). This high Sr isotopic variability of Taiwan rocks supports the use of sediment samples from the Peinan River to calculate the average of Taiwan end-member: the Peinan River suspended loads represent large-scale integrated samples of the present-day Taiwan eroded sediments. Contrary to the Sr isotopic compositions, the Pb isotopic ratios of the suspended loads do not always reflect those of the rocks from which they originate (Allègre et al., 1996; Asmeron and Jacobsen, 1993). Nevertheless, they reflect the Pb isotopic compositions of the detrital particles which are provided to the oceans. Therefore, we choose the Sr and Pb isotopic compositions measured in suspended loads from the Peinan River as representative of the signature of the present-day material transported eastern Taiwan to the Huatung Basin.

Figure III-8

Mixing models to account for the values of the analysed core samples:

(a) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios and (b) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios. The domains corresponding to Taiwan and Luzon Arc isotopic compositions are reported in grey. Mixing curve parameters are reported in Table III-3. See text for discussion of China Loess silicate fraction (C.L. SIL) and Taiwan end-members



Since lead is omnipresent in the environment, we investigated the possible contamination of Peinan River suspended loads by Taiwan-derived anthropogenic lead. Lead isotopic tracing has become a powerful method in the study of the source and extent of Pb pollution (Erel et al., 1997; Steinmann and Stille, 1997; Sturges and Barrie, 1987; Whitehead et al., 1998). However, these studies mostly use the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio as an indicator of anthropogenic Pb in the environment and this ratio cannot be easily compared with the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio commonly measured on natural samples. Zhu et al. (2001) measured the Pb isotopic compositions of aeolian dusts, aerosols and soils collected from urban areas in the Pearl River Delta (China). The mean values for $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios calculated for automobile exhausts from 3 types of cars are 18.097, 15.577 and 37.740 respectively. The most important Pb mine in South China is the Fankou mine in the northern Guangdong Province which is the biggest Pb production base in Asia. The mean values for $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios calculated from data for 26 galena samples from this deposit are 18.382, 15.690 and 38.793, respectively (Zhu, 1998).

In comparison with the data measured on bulk fraction of two Peinan River suspended loads (i.e. Chih-Shang and Taitung Bridge; Table III-2), these $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios are evidently lower. As the Pb contents and isotopic compositions of Peinan River suspended loads are essential to draw mixing curves, we leached the particulate fractions to extract this potential anthropogenic lead. Based on Pb isotopic ratios (Table III-2), it is possible that the Peinan River suspended loads contain an anthropogenic lead fraction which weakly decreases the Pb isotopic compositions of the bulk fractions as regard to the residue fractions values. However, this contamination seems to be small because the Pb concentrations obtained on the bulk fractions are in good agreement with: 1- the UCC data (20ppm; Taylor and McLennan, 1995); and: 2- the Pb concentrations measured in a non-typhoon time on six Taiwanese rivers (20ppm; Carey et al., 2002). Moreover, the average of the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios of the residue fractions (18.624) is not significantly higher than that of the leachate fractions (18.596).

The Taitung Bridge suspended load, collected near the Taitung City, presents Pb isotopic compositions significantly lower than the four other samples collected upstream on the Peinan River. These lower isotopic values can be explained by a more important contribution by either an anthropogenic source, or by an unradiogenic natural source. This latter hypothesis seems unlikely as the Peinan River tributaries drain the same geological

formations (Figure III-2). This is comforted by the clustered values obtained for the four other samples collected on the Peinan River (Table III-2). As a contamination by a local anthropogenic source cannot be ruled out, this sample will not be included in defining Taiwan end-member.

Therefore, as the Pb and Sr concentrations obtained on the Peinan River suspended load bulk fractions are close to those of the UCC, we decided to use the average of these concentrations as representative of the Pb and Sr concentrations of the present-day material transported to the east of Taiwan. As regard to the isotopic compositions: 1- the Pb isotopic compositions of the residue fractions are not significantly different from those of the bulk fractions; 2- the Pb isotopic values of the residue fractions are clustered for the four upstream Peinan River samples; and: 3- the Sr isotopic composition of Pab-Hua bulk fraction is similar to that of residue fraction (Table III-2). We thus calculate the average of Pb and Sr isotopic values measured on the residue fraction of the Peinan River suspended loads and consider that these values represent the signature of the present-day material supplied by Taiwan. The average concentrations and isotopic compositions of Taiwan end-member are reported in Table III-3.

According to Hsu (1998), the Kuroshio Current may bring abundant fluvial sediments exported from eastern Taiwan Rivers, in particular by the Lanyang River, to the Okinawa Trough. Discussion of our isotopic data on Okinawa Trough samples is hampered by the absence of published Pb and Sr isotopic data on the Lanyang River. Thus, the following discussion on Taiwan contribution is based on the assumption that our Taiwan end-member gives also a reasonable estimate of Lanyang River suspended load.

V.2- The origin of the marine sediments detrital fraction

Variations in Sr and Pb isotopic compositions in the silicate fraction of core samples dominantly reflect the relative proportions of materials with different Sr and Pb isotopic ratios. The Sr-Pb ratios of core sediments are plotted together with those of various sources of materials in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figure III-8a) and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagrams (Figure III-8b). In these isotopic diagrams, the Pb and Sr concentrations of the different end-members do not explicitly appear but constrain the curvature of the hyperbolas which result from the mixing between the different end-members. The measured concentrations should also comply with the mixing equations.

V.2.1- The Luzon Arc area

The core located at the south of Taiwan (RC14-88), near the Luzon Arc, is the only one which presents Sr isotopic compositions lower than the Taiwan end-member. If we make the hypothesis that Taiwan is a potential source for this core, it is necessary to consider a second end-member with unradiogenic Sr: the only end-member which can isotopically explain the RC14-88 core values is the Luzon Arc volcanics (Defant et al., 1990; McDermott et al., 1993). A contribution of about 40% of volcanic material can explain the unradiogenic compositions of this core (Figures III-8a and III-8b). The resultant marine sediments would have Sr and Pb concentrations of about 290 and 28ppm respectively and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ isotopic compositions of about 0.70498, 18.542 and 38.832 respectively. The variability of Pb and Sr concentrations and isotopic compositions of Luzon volcanic rocks (Figure III-8) can explain the small difference between the values and the modelling results.

V.2.2- The Manila Trench and Huatung Basin areas

The Sr isotopic compositions of sediments located in the Manila Trench (MD9721-45) and Huatung Basin (VM33-95) seem to be highly influenced by those of Taiwan eroded sediment (Figure III-8). Nearly 100% of the sediments would be of Taiwan origin. However, these cores present slightly variable, less radiogenic Pb isotopic values, even if they present Sr isotopic compositions very close to those of Taiwan end-member. As an alternate explanation, based on geography and isotopic results, the VM33-95 and MD9721-45 marine sediments could represent mixing between Taiwan, the Luzon Arc, the Yangtze and, less probably, the Huanghe end-members: mixing between these four end-members could coincidentally generate constant Sr isotopic compositions (Figure III-8).

The MD9721-45 marine sediments can also be explained by a mixing between Taiwan, and a Yangtze-Huanghe end-member: 70 to 90% of Taiwan and 30 to 10% of Huanghe contributions is required to generate the Pb and Sr isotopic values measured on MD9721-45 marine sediments. For the VM33-95 marine sediment, a contribution by the Luzon Arc is essential: 5 to 10% of Luzon Arc, 50 to 80% of Taiwan and 45 to 10% of Huanghe contributions is required to generate the Pb and Sr isotopic values obtained on this core. In any case, the Yangtze contribution would be negligible (Figure III-8). It's dubious that these cores are highly influenced by the Huanghe River, as they are located southward of the other cores and the Huanghe outflows in the northern part of the Yellow Sea (Figure III-

1a). Another possibility is a mixing between the Luzon Arc, the Yangtze and Taiwan: this hypothesis implies a mixing of about 80% of Yangtze and 20% of Luzon Arc contributions (Figure III-8). However, it seems unlikely that the Taiwan contribution in these areas is negligible with respect to those by the Luzon Arc and Yangtze River, particularly if one takes into account the closeness of the cores to observed sedimentation channels (Figure III-1b).

These observations suggest that the less radiogenic Pb compositions measured in VM33-95 and MD9721-45 marine sediments are probably related to the Pb isotopic variability of Taiwan whole rocks (Figure III-5 and Table III-2).

V.2.3- The Ryukyu Trench and Okinawa Trough areas

Mixing lines between Taiwan, Luzon Arc, Yangtze and Huanghe end-members are drawn in Figures III-8a and III-8b. It is clear that another end-member is needed to explain the Sr and Pb data obtained on Okinawa Trough and Ryukyu Trench samples (RC14-91 and VM28-313 respectively): indeed, the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ values obtained on these two cores are more radiogenic than those reported for the four potential sources mentioned above. The only source which may provide such radiogenic Pb is the Chinese Loess (C.L. SIL, see 5.1.1 section): the average of isotopic compositions measured on Okinawa Trough samples can be explained by an input of 60% of Taiwan, 30% of C.L. SIL and 10% of Yangtze River contributions (Figure III-8). The resultant marine sediments would have $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ values of about 0.71982, 18.697 and 39.024 respectively: this is in very good agreement with the average of Okinawa Trough isotopic compositions ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.71937$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.705$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=39.057$). As regard to the Sr and Pb concentrations, the resultant marine sediments would have Sr and Pb concentrations of about 69 and 19ppm respectively: this is in reasonable agreement with the average of Okinawa Trough concentrations (Sr=84.3ppm and Pb=9.1ppm). These results are consistent with Hsu et al. (2004) suggestion that Taiwan rivers suspended load may be the most important source of the South Okinawa Trough sediments. Their conceptual model emphasizes that the down-slope transport of reworked sediments, driven by resuspension and slumping/sliding, was the major process for dispersing the slope sediments to the Okinawa Trough. Our results also confirm that most of the sediment particles transported from the ECS continental shelf are trapped and deposited within the North Mien-Hua Canyon (Sheu et al., 1999), which is presently the main conduit for transporting sediment particles from the ECS to the Okinawa Trough (Figure III-

1b), and only 10% of the dispersed fine particles are transported onto the Okinawa Trough (Chung and Chang, 1995; Li, 1994).

The VM28-313 samples display lower $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios: the difference can be explained by a greater contribution of Taiwan (Figure III-8) and a negligible contribution by the Yangtze River. This is consistent with the geographic location of this core (Figure III-1b). The average of isotopic compositions measured on the VM28-313 samples (except the VM28-313#1 sample) is compatible with an input of 80% of Taiwan and 20% of Chinese Loess. The resultant marine sediments would have $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ values of about 0.71641, 18.687 and 39.058 respectively: this is in good agreement with the average of VM28-313 core samples values ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.71634$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.679$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=39.060$). As regard to the Sr and Pb concentrations, the resultant marine sediments would have Sr and Pb concentrations of about 61ppm and 18ppm respectively, in reasonable agreement with average values (Sr=79.9ppm, Pb=7.9ppm). The VM28-313#1 sample has lower Sr isotopic values (Table III-1), very similar to those of Taiwan end-member (Table III-3): for this sample, the aeolian contribution appears negligible, and the Taiwan contribution constitutes almost 100% of the sedimentary input.

The error bar associated with the $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios (Figure III-8b and Table III-1) allows for the more important variability observed in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram, in particular for the RC14-91 and VM28-313 core samples. On the whole, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ values are in good agreement with the calculations above based on $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios.

V.3- Zn isotopic variations

The Zn isotopic compositions of marine sediments (bulk fraction) are reported in the literature for two cores from the tropical Atlantic and Pacific (Maréchal et al., 2000), in which they show no significant variability. The mean values of the $\delta^{66}\text{Zn}$, 0.22‰ and 0.26‰ respectively, are similar to that of terrigenous material (Ben Othman et al., 2001; Maréchal et al., 1999). Only one sample at 120cm depth shows a somehow higher $\delta^{66}\text{Zn}$ of 0.35‰. Zn may be isotopically fractionated by biogenic activity. Two samples from Equatorial Pacific (carbonate dominated) and Circum-Antarctic (75% opal) display heavy Zn at 0.79 and 0.69‰, respectively (Maréchal et al., 2000). Pichat et al. (2003) report values up to 1.3‰ for the carbonate fraction of eastern equatorial Pacific sediments. The significant Zn isotope deviation measured on Taiwan rocks and on the silicate fraction of MD9721-45 core samples

contrasts with the isotopic homogeneity of material in continental environments (Figure III-7). The presence of biogenic silica (not affected by the HCl-leach) could explain the heavy Zn isotopic values in silicates. However, no clear correlation seems to appear between the Zn isotopic values, the SiO₂ or the C_{org} contents in the analysed samples. The Zn heavy values therefore call for a non-biogenic process.

V.3.1- The Taiwan Coastal Range

The Coastal Range is the northern extension of the Luzon Arc which results from the subduction of the Eurasian plate beneath the Philippine Sea plate. Jahn (1986) and Chung and Sun (1992) recognize parts of the Coastal Range (East Taiwan Ophiolite) to exhibit Dupal anomaly signature. McDermott et al. (1993) explain the northern part of the Luzon Arc as reflecting mixture between a Dupal-type mantle, a “subduction component” (fluids derived from the slab) and small amounts of subducted SCS sediments. Fourcade et al. (1994) have analysed the O, Sr and Nd isotopic compositions on Tertiary and Quaternary volcanic rocks from the northern part of the Luzon Arc. They propose that the northern Luzon Arc is dominated by source metasomatic enrichment processes, although the effects of crustal contamination are detectable both in its northern and southern part. This is thought to be part of a more general feature in the Western Pacific as shown by Flower et al. (2001). Slab melting is proposed to be one main process. Although some Enriched Mantle-OIBs show heavier Zn isotopic signatures up to 0.4‰, this is not a general feature (Ben Othman et al., 2005). Rouxel et al. (2003) have shown that Fe isotopes on bottom sediments were not affected by seawater interaction, but that altered basalts of the ocean floor were enriched in heavy isotopes (up to 2‰ in δ⁵⁷Fe). Fe and Zn share identical oxidation state (II) and ionic radius (84 and 88 pm, respectively). Zn is found replacing Fe in various minerals (olivine, pyroxene, spinel...). If we assume similar behaviours for both elements, we could expect similar isotopic fractionation for δ⁶⁶Zn in altered oceanic crust. This heavy isotopic signature could be transferred to the surface during subduction by slab melting.

V.3.2- The Taiwan Central Range

The origin of the heavy δ⁶⁶Zn values displayed by the Peinan River suspended loads (Table III-2 and Figure III-7) can not be simply related to the same mechanism, as the Peinan River tributaries drain mainly a large area of the Eastern Central Range (Tananao Schist) and only scarcely the Coastal Range (Figure III-2). The Tananao Schist has been divided into a

western Tailuko belt and an eastern Yuli belt (Yen, 1963). The Tailuko Belt represents a subduction/collision complex which has undergone several periods of metamorphism in association with Late Mesozoic and present tectonic events (Chen, 1989; Yui et al., 1990a; Yui et al., 1990b). Lan et al. (2002) have measured the Nd isotopic compositions of the Tailuko belt metapelites and show that these rocks exhibit the highest ϵ_{Nd} values among all metasedimentary samples. They propose that the metapelites were later metasomatized during a granitization event which occurred in the Cretaceous. We propose that the mechanism which increased the $\delta^{66}Zn$ values is somehow related to that which fractionated Nd isotopes. This hypothesis is supported by a recent study on Fe isotope variability in granitic rocks (Poitrasson and Freydier, 2005): these authors suggest that the exsolution of late magmatic aqueous fluids from the granitic melt preferentially removes the lighter isotopes of Fe and enriches the residual magma in the heavier isotopes.

V.3.3- Zn isotopes: tracers of terrigenous material?

The Manila Trench core samples and the older Huatung Basin sample, which have Sr and Pb isotopic compositions close to Taiwan sedimentary samples, present also heavy Zn isotopic compositions, similar to those measured on Taiwan rocks and Peinan River suspended load (Figure III-7). Taiwan's heavy Zn isotopic signature seems here transferred directly to the sediments. It is not clear, however, why the younger samples from the Huatung Basin core (VM33-95#0 and #1), which seem to be highly influenced by Taiwan material (particularly seen with Sr isotopes), display a "normal" Zn isotopic signature (Figure III-7). We have noted before that Pb isotopes were less radiogenic in the younger samples (see section V.2.2; Table III-1): maybe some mechanism such as mineral sorting is involved, although more data are needed.

VI- Conclusions

The Sr-Pb data obtained in the silicate fraction of 5 marine cores allow us to discuss the geographic variations of present-day sedimentary inputs around Taiwan orogen. The influence of Chinese Loess contribution is best marked on Okinawa Trough samples: their isotopic compositions can be explained by a mixing between 60% of Taiwan, 30% of Chinese Loess and 10% of Yangtze River contributions. No significant input of Chinese Loess is apparent in the Huatung Basin, Manila Trench and Luzon Arc areas. The first two cores are essentially influenced by Taiwan signature, while the Luzon Arc core represents a mixture

between 60% of Taiwan material and 40% of volcanic material. The Ryukyu Trench core shows more variable isotopic signatures corresponding mainly to Taiwan and Chinese Loess inputs ranging between 100-70% and 0-30%, respectively.

The overall variation in Zn isotope compositions of the silicate fraction of the marine cores is greater than 0.3 per mil (‰) and the values for most of the marine core samples are similar to the literature data measured on sedimentary material. The Manila Trench core samples and the older sample from the Huatung Basin present higher values, close to those obtained on Taiwan rocks and Peinan River suspended loads. The results show: 1- the particular characteristics of Taiwan Zn isotopic compositions, since all the Taiwan samples present isotopic signatures heavier by 0.3‰ than those available in the literature for terrigenous material; and: 2- the possible use of Zn isotopes as tracer of material.

Acknowledgements

The authors would like to express their sincere thanks to F. Albarède for allowing access to the VG Plasma 54 at the ENS Lyon and to P. Telouk who made sure the Plasma 54 was always up running for these analyses. C. Douchet is thanked for help in preparing standard solutions. S. Pourtales is thanked for her help in analyzing samples with the ICP-MS at Montpellier. We are grateful to W. Barthelemy, C. Claude and B. Hamelin who provided mass-spectrometer facilities at CEREGE (Aix-en-Provence). J. Malavieille is thanked for providing rock samples from Taiwan. We thank S. Lin (NTU, Taiwan) for collecting the Peinan River suspended loads.

Marine samples used in this project were provided by the Lamont-Doherty Earth Observatory Deep-Sea Sample Repository. Support for the collection and curating facilities of the core collection is provided by the National Science Foundation through Grant OCE00-02380 and the Office of Naval Research through Grant N00014-02-1-0073.

Conclusion

La signature isotopique actuelle en Sr et en Pb du forage situé dans le Bassin d'Okinawa, au Nord-Est de Taiwan, peut être expliquée par un mélange entre environ 60% de matériel type Taiwan, 30% de matériel type Loess et 10% de matériel type Yangtze. A l'opposé, le forage prélevé au sud de Taiwan, à proximité de l'arc de Luzon, présente une signature isotopique en accord avec un mélange entre Taiwan (60%) et l'arc de Luzon (40%). Les compositions isotopiques en Sr et en Pb des échantillons situés près de la Fosse de Manille et dans le Bassin de Huatung sont fortement influencées par la signature de Taiwan, tandis qu'en allant vers le Nord, le forage situé près de la Fosse des Ryukyu présente les premiers signes isotopiques d'une contribution significative en Loess et en matériel de type Yangtze.

Le problème qui se pose très rapidement dans ce genre d'étude concerne la représentativité isotopique de chacun des pôles. Nous avons choisi de représenter le pôle Taiwan en calculant la moyenne des valeurs mesurées sur le particulaire du Fleuve Peinan. Or si ce pôle est représentatif du matériel érodé puis transporté dans le Bassin de Huatung, il n'est peut-être pas représentatif du particulaire transporté dans la Fosse de Manille ou dans le Bassin d'Okinawa. Prenons un exemple : les dépôts sédimentaires du Bassin d'Okinawa sont probablement influencés par le Fleuve Lanyang, situé au Nord-Est de Taiwan. Les fleuves Peinan et Lanyang drainent tous les deux des sédiments cénozoïques de la Chaîne Centrale mais il a été mis en évidence dans le bassin versant de Peinan une composante volcanique qui n'est pas retrouvée dans le bassin versant de Lanyang (Chen and Lee, 1990). Cette différence a un effet direct sur les signatures isotopiques des sédiments transportés par ces fleuves : Chen and Lee (1990) ont mesuré la composition isotopique en Sr de sédiments prélevés dans le lit de ces deux fleuves, et reportent des valeurs moyennes du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0.71485 pour le Fleuve Peinan et 0.71896 pour le Fleuve Lanyang. Les valeurs reportées par ces auteurs sont plus radiogéniques que celles que nous avons mesurées directement sur le particulaire du Fleuve Peinan. Ainsi, il est probable que la composition isotopique en Sr du particulaire du Fleuve Lanyang soit différente de celle des sédiments déposés dans le lit de ce fleuve. En l'absence de données sur les isotopes du Pb, et de données plus précises sur les isotopes du Sr, nous avons choisi d'utiliser les mesures effectuées sur le Fleuve Peinan, bien que celles-ci ne soient pas forcément les plus représentatives du pôle Taiwan.

Le pôle représentant les Loess de Chine doit également être examiné avec précaution. Nous avons décidé de n'utiliser que les valeurs isotopiques en Sr et Pb analysées sur les fractions silicatées, puisque nous avons décarbonaté nos échantillons. Mais il est difficile d'estimer précisément la composition et la taille de la fraction atmosphérique susceptible d'être déposée à cette distance de la source lœssique. De plus, nous savons que le Fleuve Huanghe est susceptible de transporter ce type de matériel, car les sédiments drainés par ce fleuve proviennent essentiellement de dépôts lœssiques (e.g., Ren and Shi, 1986; Yang and Li, 2000). Comment, dans ce cas, faire la différence entre des Loess provenant des apports atmosphériques et des Loess provenant des apports du Fleuve Huanghe ? Nous reviendrons sur ce problème à la fin du Chapitre IV.

Néanmoins, même s'il est difficile de contraindre précisément les valeurs isotopiques type de chacun des pôles, nous avons tout de même pu discuter des variations spatiales des apports sédimentaires autour de Taiwan du fait que: 1- la variabilité isotopique au sein de chaque pôle reste relativement faible par rapport à la variabilité isotopique observée entre ces différents pôles ; 2- les contributions respectives de chacun de ces pôles sont géographiquement très variables, les forages analysés ayant des rapports isotopiques bien distincts les uns des autres.

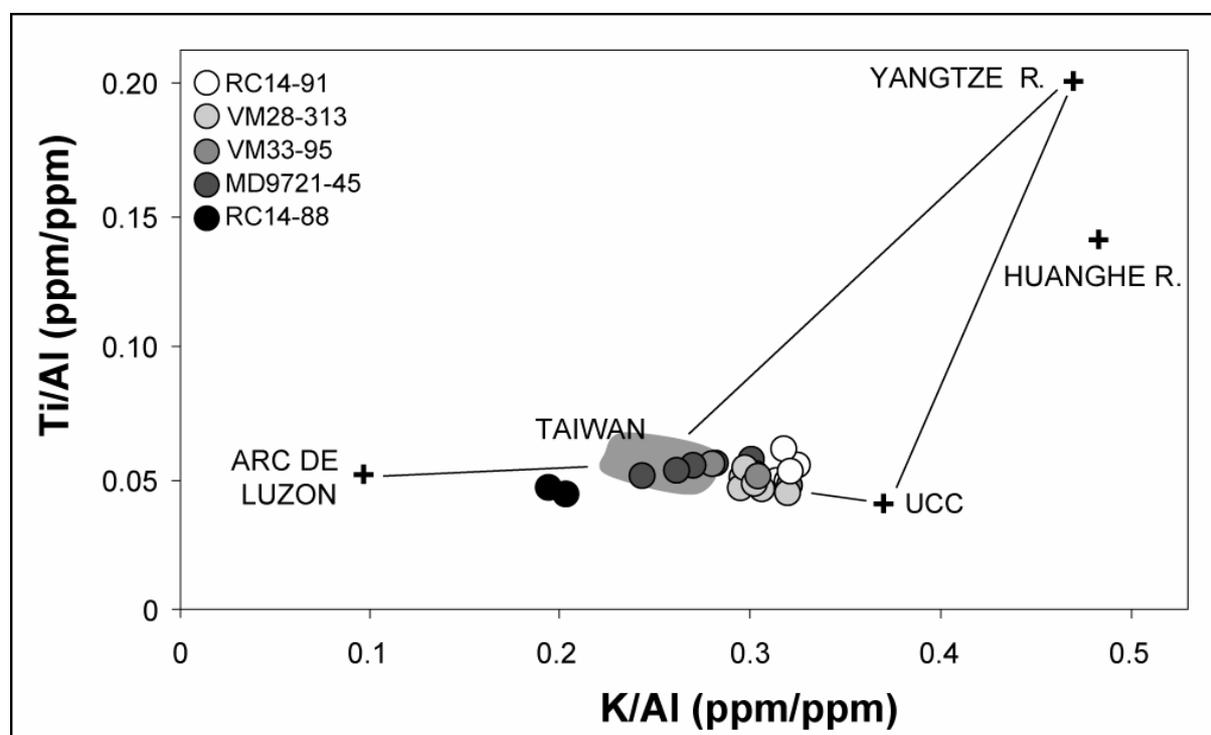
Ces forages se distinguent également de part leurs concentrations en éléments majeurs dans la fraction totale. Nous avons choisi comme exemple la variation des rapports Ti/Al en fonction des rapports K/Al des différents forages (Figure III-9). Les différents pôles définis précédemment sont également reportés sur cette figure. En l'absence de données disponibles sur la fraction silicatée des Loess de Chine, nous avons reporté les valeurs moyennes de la Croute Continentale Supérieure (UCC ; Taylor and McLennan, 1995). Cette figure confirme les résultats obtenus grâce aux isotopes du Sr et du Pb :

- Les échantillons du forage RC14-88 (arc de Luzon) présentent des rapports intermédiaires entre le pôle Taiwan et le matériel volcanique de l'arc de Luzon (Defant et al., 1990).
- Les échantillons des forages MD9721-45 (Fosse de Manille) et VM33-95 (Bassin de Huatung) ont des rapports identiques à ceux de Taiwan.
- Les échantillons du forage VM28-313 (Fosse des Ryukyu) ont un rapport K/Al plus élevé que les précédents forages, ce qui peut être expliqué par un mélange entre Taiwan et un matériel de type UCC.

- Les échantillons du forage RC14-91 (Bassin d'Okinawa) présentent également des rapports intermédiaires entre UCC et Taiwan, avec une légère augmentation du rapport Ti/Al suggérant une petite contribution par le Fleuve Yangtze (Yang et al., 2002).

Figure III-9

Représentation des rapports d'éléments majeurs Ti/Al vs. K/Al mesurés dans la fraction totale des échantillons marins. Le domaine reporté en gris représente la variabilité des roches sédimentaires de Taiwan analysées dans cette étude.



De nombreuses analyses ont été effectuées, et un certain nombre de données restent encore à traiter. Les concentrations en éléments traces (fraction silicatée et carbonatée) et en éléments majeurs (fraction totale) obtenues sur ces différents échantillons sont reportées en Annexe A et B, respectivement.

Ce chapitre discute également la variabilité des compositions isotopiques en Zn de la fraction silicatée des différents forages analysés. La variation globale des compositions

isotopiques en Zn est de 0.36‰ pour une précision analytique de l'ordre de $\pm 0.05\%$. La plupart des échantillons marins présentent une signature isotopique semblable aux données reportées dans la littérature sur le matériel terrigène, excepté les échantillons situés près de la Fosse de Manille. Le forage prélevé dans le Bassin de Huatung est plus variable, mais nous pouvons remarquer que l'échantillon #2 le plus proche de Taiwan en Sr-Pb possède une composition isotopique en Zn également plus lourde. Ces valeurs élevées en Zn sont semblables à celles mesurées sur les roches provenant de Taiwan (roches sédimentaires, volcaniques et particulaire du Fleuve Peinan). Le mécanisme responsable des compositions isotopiques particulières de Taiwan n'est pas clairement identifié, mais cette étude présente pour la première fois des compositions isotopiques en Zn lourdes pour du matériel terrigène. Elle montre également que la signature isotopique du Zn de la source semble conservée lors des processus d'érosion, de transport et de dépôt et se retrouve non seulement dans le particulaire du fleuve, mais également plus loin, dans les sédiments marins.

- CHAPITRE IV -

VARIATIONS SEDIMENTAIRES ET

ENVIRONNEMENTALES DANS LE BASSIN

D'OKINAWA DEPUIS 35ka : ETUDE

COUPLEE DES ISOTOPES DU Sr-Pb ET DES

ISOTOPES DU Cu-Zn

Introduction

La seconde partie de ce travail consiste à déterminer et à interpréter les variations géochimiques et isotopiques de sédiments marins prélevés dans le Bassin d'Okinawa (forage ODP 195, site 1202D) et ce à l'échelle des derniers 35ka.

Nous n'avions pas de datation précise de ce forage lorsque les travaux ont débuté. En l'absence d'une quantité suffisante de foraminifères dans les échantillons du forage ODP 1202D, des datations ^{14}C n'étaient pas envisageables. Une tentative de datation par l'isotope cosmogénique ^{10}Be a été effectuée par D. Boulès (CEREGE), mais les résultats obtenus n'ont pas été concluants. Nous avons également tenté d'estimer le taux de sédimentation moyen dans ce forage grâce à l'analyse du ^{230}Th en excès mais, là encore, nous n'avons pas obtenus de résultats satisfaisants (Annexe C).

Finalement, les travaux de Wei et al. (2005) publiés récemment ont enfin permis de contraindre l'âge des différents échantillons analysés. Après avoir précisément daté le forage ODP 1202B (datations ^{14}C sur foraminifères), ces auteurs ont ensuite corrélé les variations de lithologie et de propriétés physiques observées dans ce forage à celles du forage ODP 1202D et ont ainsi proposé une datation indirecte de ce dernier.

Ce chapitre est rédigé sous la forme d'un article «*Coupled Sr-Pb (terrigenous) and Cu-Zn (carbonaceous) isotopic variations in Okinawa Trough sediments over the last 35ka*» actuellement en préparation. Cet article a pour objectif de corréler les variations isotopiques temporelles du Cu et du Zn aux variations observées pour les isotopes du Sr et du Pb, outils performant dans la caractérisation des sources d'apports sédimentaires. Il y est montré dans quelle mesure les compositions isotopiques du Cu et du Zn dans la fraction carbonatée peuvent être des traceurs potentiels des conditions environnementales dans une région ayant subi, au cours des derniers millénaires, des modifications majeures de l'intensité de la mousson asiatique et du climat, variations enregistrées notamment par les isotopes du Sr et du Pb dans le matériel terrigène.

De nombreuses analyses ont été effectuées: mesure des concentrations en éléments majeurs dans la fraction totale (Annexe B), en éléments traces dans la fraction carbonatée et silicatée des échantillons (Annexe A), des rapports isotopiques en Sr et Pb dans la partie silicatée, ainsi que des rapports isotopiques en Cu et Zn dans la partie carbonatée.

Figure IV-01

Représentation graphique des coordonnées des échantillons suivant les axes principaux 1 et 2
(ACP sur éléments majeurs - fraction totale)

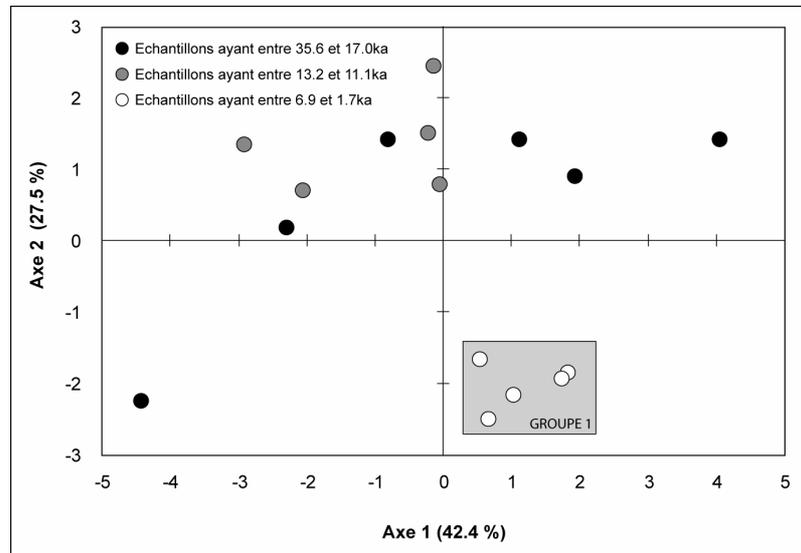
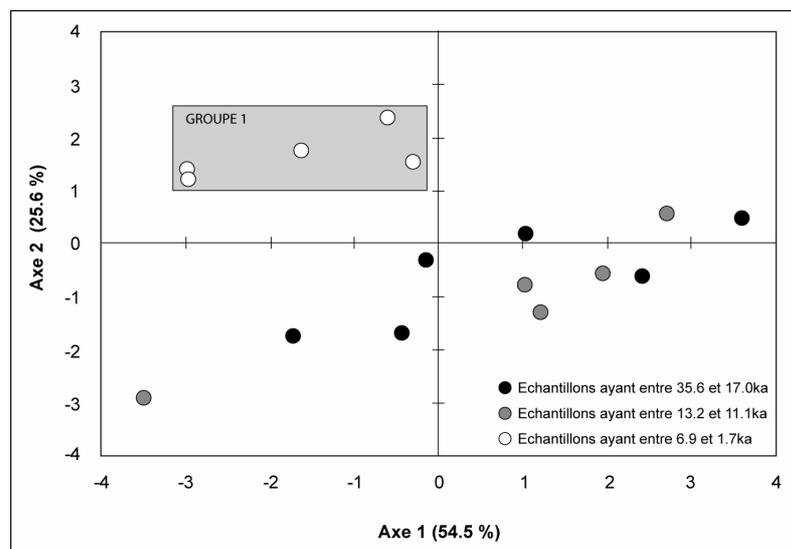


Figure IV-02

Représentation graphique des coordonnées des échantillons suivant les axes principaux 1 et 2
(ACP sur éléments traces - fraction carbonatée)



Une technique couramment utilisée pour dépouiller rapidement un grand nombre de données consiste à effectuer des analyses statistiques de façon à visualiser assez rapidement les principales tendances qui existent : des corrélations entre différents groupes d'individus (ici, les différents échantillons) et/ou entre différentes variables (ici, les concentrations en éléments chimiques et les rapports isotopiques) sont ainsi mises en évidence. Cette première étape nous a permis de décider sur quels individus et variables et/ou groupes d'individus et groupes de variables nous allons, par la suite, porter une attention particulière.

Concrètement, nous avons utilisé le logiciel de traitement statistique de données SPAD3. Ce logiciel est doté d'un noyau dur de méthodes factorielles et typologiques qui opère avec aisance sur des grosses bases de données. Parmi les méthodes descriptives les plus couramment utilisées, l'Analyse en Composantes Principales, communément appelée ACP, est une méthode statistique multidimensionnelle qui permet de résumer un tableau de données brutes en passant d'un grand nombre de variables à un petit nombre de nouvelles variables, dites facteurs, obtenues par regroupement des premières. L'ACP organise et interprète ensuite les données de départ grâce à ces facteurs. Les résultats peuvent être affichés sous la forme d'un graphique qui représente les individus dans le nouvel espace, souvent à 2 axes (correspondants aux deux facteurs principaux).

Voici 3 exemples de graphiques effectués en analysant les résultats obtenus sur les sédiments marins du forage ODP 1202D :

- Eléments majeurs dans la fraction totale

Les variables sont les abondances en éléments majeurs (en % d'oxydes). En tout 16 échantillons ont été analysés. La matrice d'origine est de 16 individus et 9 variables (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5). Les résultats sont reportés sur la Figure IV-01.

- Eléments traces dans la fraction carbonatée

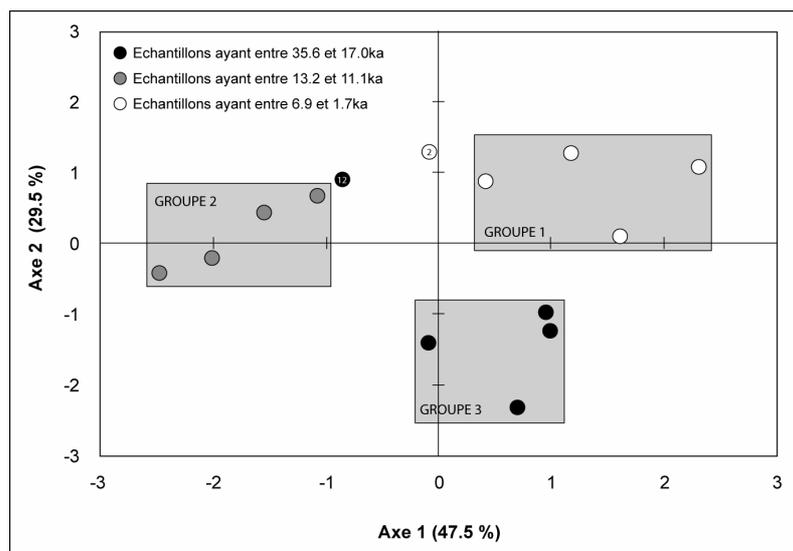
Les variables sont les concentrations en certains éléments traces (en ppm). En tout 16 échantillons ont été analysés. La matrice d'origine est donc de 16 individus et de 8 variables (Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba). Les résultats sont reportés sur la Figure IV-02.

- Rapports isotopiques Cu-Zn (fraction carbonatée) et Pb-Sr (fraction silicatée)

Les variables sont les rapports isotopiques du Cu et du Zn dans la fraction carbonatée et ceux du Sr et du Pb dans la fraction silicatée. En tout 14 échantillons ont été analysés : les rapports isotopiques du Cu et du Zn pour l'échantillon #6 et le rapport isotopique en Sr de l'échantillon #15 n'étant pas disponibles. La matrice d'origine est donc de 14 individus et de 4 variables ($\delta^{65}\text{Cu}$, $\delta^{66}\text{Zn}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$). Les résultats sont reportés sur la Figure IV-03.

Figure IV-03

Représentation graphique des coordonnées des échantillons suivant les axes principaux 1 et 2 (ACP sur rapports isotopiques du Sr-Pb et du Cu-Zn)



- Interprétations

La proximité et l'éloignement entre les individus nous renseigne sur ceux qui se ressemblent et ceux qui sont différents, compte tenu des variables injectées dans le logiciel. Toutefois, le plan ne fournit qu'une vue plus ou moins exacte et il faut se méfier d'une éventuelle déformation. Il faut ainsi tenir compte des perspectives liées aux projections et vérifier si chacun des points projetés sur un plan est proche de celui-ci ou non. C'est l'examen du cosinus de l'angle formé par un point et sa projection sur le plan qui permet de définir

l'analyse de représentation des individus sur les axes considérés. La somme des cosinus carré des individus suivant les axes 1 et 2 (les axes que nous avons choisi de représenter sur ces figures) nous renseigne sur la qualité de la représentation. Plus elle est proche de 1, meilleure est la représentation graphique. Une fois la qualité de projection contrôlée, nous pouvons alors regrouper les individus présentant des caractéristiques proches.

Dans le cas de la Figure IV-01, l'ACP effectuée sur les éléments majeurs de la fraction totale nous permet de mettre en évidence une forte similarité entre les échantillons #0 à #4 (groupe 1) : ces échantillons sont regroupés dans le cadre inférieur droit du graphique. Concrètement, cela signifie que ces échantillons se distinguent nettement des échantillons plus anciens de part leur teneur en SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂ et P₂O₅. Les autres échantillons ont une répartition assez hétérogène dans ce graphique : aucun autre groupe n'est clairement identifiable. La même observation est effectuée sur la Figure IV-02 : le groupe 1 se distingue clairement des autres échantillons de part ses concentrations en éléments traces dans la fraction carbonatée.

L'ACP effectuée sur ces mêmes échantillons, mais en prenant comme variables les rapports isotopiques du Sr, du Pb, du Cu et du Zn, permet de mettre en évidence un nouveau groupe d'échantillons (Figure IV-03) : le groupe 2, formé des échantillons #5 à #9. Ainsi, 3 groupes d'échantillons ayant des caractéristiques isotopiques différentes se distinguent. La somme des cosinus carré de la plupart des échantillons suivant les axes 1 et 2 est supérieure à 0.7, ce qui suggère une bonne qualité de projection : autrement dit, la projection de ces échantillons sur ces deux axes n'engendre qu'une faible perte d'information. Dans le cas de l'ACP sur les différents rapports isotopiques, cela n'est pas le cas pour les échantillons #2 et #12 dont la somme des cosinus carré est égale à 0.47 et 0.42 respectivement. Ces échantillons se situent d'ailleurs à l'extérieur de « leur » groupe (Figure IV-03). La représentation de ces échantillons suivant les axes 1 et 2 n'est donc pas forcément la plus représentative.

Les trois grands groupes déterminés grâce aux analyses statistiques correspondent à des périodes climatiques bien établies :

- **Le groupe 3** est constitué des échantillons #15 à #10 ayant entre 35.6 et 17.0ka. Ces échantillons ont été déposés lors de la dernière glaciation qui englobe les stades 2 à 5 de la chronologie isotopique mise au point depuis les années 1950. Sa limite inférieure est généralement fixée à 115ka. Assez régulièrement, malgré des périodes de recul, le volume des

glaces a augmenté pour atteindre un maximum il y a environ 18ka : il s'agit du dernier maximum glaciaire (Last Glacial Maximum, LGM).

- **Le groupe 2** est constitué des échantillons #9 à #5 ayant entre 13.2 et 11.1ka. Ils ont été déposés durant la période de déglaciation. Cette déglaciation a eu lieu en deux temps : assez lente entre 17 et 15ka, elle s'est accélérée il y a 14.5ka, les dernières traces de calottes glaciaires américaines et européennes disparaissant il y a 7ka. De nombreux travaux ont mis en évidence une période correspondant à un retour à des conditions glaciaires lors de la déglaciation : il s'agit de la période dite du Younger Dryas (YD), il y a environ 12ka, marquée par un refroidissement climatique majeur avec une baisse de température de 2 à 10°C dans l'hémisphère nord. La plupart des auteurs s'accordent désormais à considérer le YD comme un événement mondial (e.g., Keigwin and Gorbarenko, 1992; Li et al., 2001b; Linsley and Thunell, 1990; Roberts et al., 1993). Shieh et al. (1997b) ont observé les conséquences du YD dans le Bassin Okinawa pour la première fois (variations isotopiques de l'oxygène et du carbone de deux espèces de foraminifères planctoniques). La datation disponible sur les échantillons ODP 1202D analysés dans cette étude confirme l'appartenance des échantillons du groupe 2 à la période du Younger Dryas.

- **Le groupe 1** est constitué des échantillons #4 à #0 ayant entre 6.9 et 1.7ka. Ils marquent la fin de la période de déglaciation (7-6ka) et sont représentatifs des conditions climatiques à l'Holocène.

Coupled Sr-Pb (terrigenous) and Cu-Zn (carbonaceous) isotopic variations in Okinawa Trough sediments over the last 35ka

Yasmine BENTAHILA ^{a}, Dalila BEN OTHMAN ^a, Jean-Marc LUCK ^a*

^aLaboratoire "Dynamique de la Lithosphère" - UMR CNRS-UM2 5573

CC. 60, place E. Bataillon

34095 Montpellier cedex 5

France

*Corresponding author:

Tel: + 33 4 67 14 45 12

Fax: + 33 4 67 14 36 42

Email: bentahil@dstu.univ-montp2.fr

In preparation

Abstract

Dated sediments from core ODP 1202D, leg 195, located in the Okinawa Trough, were analyzed for their Sr-Pb and Cu-Zn isotopic ratios in their silicate and carbonate fractions, respectively. The Sr-Pb data allow us to discuss the temporal variations of sedimentary inputs in the Okinawa Trough since 35ka. Sr-Pb isotopic compositions of samples from the Younger Dryas period (13.2-11.1ka) highlight a strong influence of Chinese Loess contribution during this period, which suggests an intensification of the winter Asian monsoon. Accordingly, the Cu and Zn isotope compositions of the bulk carbonate fraction of

the same samples display low values similar to crustal signature. This increase of winter monsoon during the 13.2-11.1ka period has probably generated a mixing of the surface and subsurface waters in the semi-confined Okinawa Trough which prevented the development of a well stratified water column: the surface waters were replenished by deep waters and become less depleted in the lighter isotopes by biological activity, thus resulting in the progressive decrease of the Zn and Cu isotopic values of the bulk carbonate fractions. No significant variation can be observed in the Sr and Pb isotopic compositions of the Okinawa Trough marine samples since 6.9ka, implying relatively stable contributions of about 50% of Taiwan, 50% of Chinese Loess and maybe episodically small volcanic material contributions. The important Cu isotopic fractionation since 6.9ka could reflect the re-entering of Kuroshio in the Okinawa Trough area which allow the development of deep and nearly permanent thermocline.

Keywords: Okinawa Trough; Pb-Sr isotopes; Zn-Cu isotopes; ODP 1202; sediment source

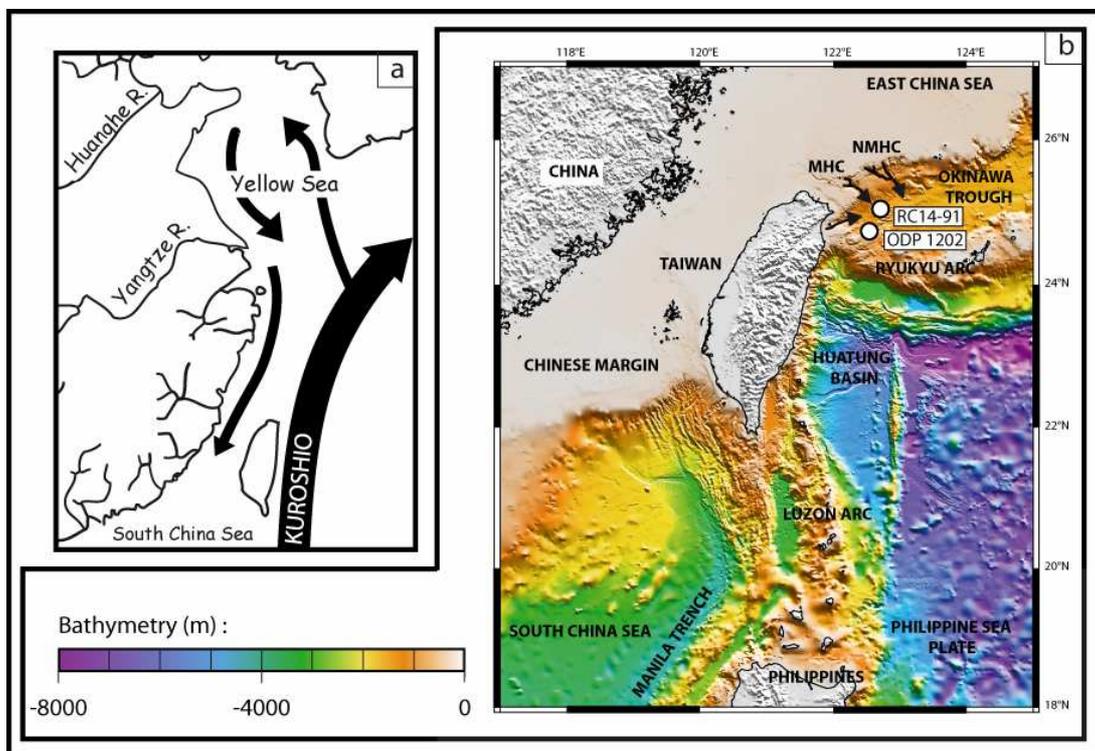
I- Introduction

The Okinawa Trough is a curved back arc basin convex to the southeast and located behind the Ryukyu Trench and the Ryukyu Islands of the north-western Pacific. It is occupied by open-sea water mass with high temperature and deep thermocline due to the influence of the Kuroshio Current. After passing the Luzon Arc, this major western boundary current of the North Pacific Ocean flows in the NNE direction, with its axis lying very close to the east coast of Taiwan (Figure IV-1a). A still disputed question concerning the western Pacific Ocean is the strength and pathway of the Kuroshio during the late Quaternary. Presently, the Kuroshio has its source within the western Pacific Warm Pool and flows northward along the east coast of Taiwan (Nitani, 1972). At 22°N-25°N, Kuroshio is about 300m deep and 170km wide, with a maximum velocity of 1m/s and a flux between 15 and 25Sv (Liang et al., 2003). As it flows to the northeast of Taiwan, it loses some of its energy and speed due to collision with the zonally trending East China Sea (ECS), which includes a broad continental shelf and the adjacent Okinawa Trough. Therefore, it is a major current, transporting large quantities of dissolved and particulate matter from low to high latitudes in the western Pacific. Previous studies showed that during the Last Glacial Maximum (LGM), the sea level was ~120m lower than it is today (Fairbanks, 1989). It has been suggested that the Kuroshio was forced eastward at low latitude due to the formation of a land bridge between Taiwan and the

southern Ryukyu Arc which prohibited its flow into the Okinawa Trough (Ujiié and Ujiié, 1999; Ujiié et al., 2003).

Figure IV-1

(a) General Map showing the present-day main flow paths of Kuroshio and coastal currents off eastern Taiwan and through the Yellow Sea area. (b) Bathymetric map showing the location of ODP 1202 and RC14-91 cores. The submarine canyons are underlined as black arrows. MHC is Mien-Hua Canyon. NMHC is North Mien-Hua Canyon.



Surface-water circulation in the ECS is characterized by an interaction between the Kuroshio and the coastal currents, which are diluted by the Huanghe (i.e. Yellow) and Yangtze (i.e. Changjiang) Rivers draining the Chinese mainland (Katoh et al., 1996; Wang et al., 1988). The Yangtze and the Huanghe (Figure IV-1a), the two largest rivers in China, discharge tremendous amounts of freshwater and suspended sediments, serving as an important depocenter of terrigenous sediments (Lee and Chough, 1989). These huge amounts

of sediments govern much of the sedimentary, aquatic, and ecological environments of western Pacific marginal seas such as the Bohai, the Yellow and East China Seas (Alexander et al., 1991; Milliman et al., 1985; Zhang, 1995; Zhang, 1999). Due to its peculiar shallowness, the Yellow Sea environment has been oscillating in response to sea-level changes during the glacial-interglacial periods. For example, the entire Yellow Sea basin experienced complete subaerial exposure during the LGM (Cang et al., 1997) and both river mouths were located towards the ECS (Xu and Oda, 1999). During the Holocene transgression, the sea level rose quite rapidly across the low-gradient exposed shelf, generating fast shoreline retreat during the early Holocene and present-day shoreline configuration during the late Holocene (Fairbanks, 1989).

The Okinawa Trough is well above the regional Western Pacific lysocline (~3000 m) (Thunell et al., 1992). High sedimentation rates and the preservation of calcareous microfossils make ODP Site 1202 (Figure IV-1b) an ideal target for obtaining a high-resolution record of the late Quaternary history of the Kuroshio Current. Stratigraphic studies indicate that the Silt-Sand Layer Ratio increases from <10% in 133-167 meters below sea floor (mbsf) to more than 50% in 230-280mbsf suggesting that fine grained turbidite depositions were very active during this last period (Huang et al., 2005). Nevertheless, the upper 170m show a continuous record of the past 35 thousand years for Site 1202D, yielding an unprecedented mean sedimentation rate of 4.9m/ka (Wei et al., 2005). Therefore, this study aims to generate a preliminary record of Sr and Pb isotopic ratios for this site during the last 35ka, in order to identify and quantify the temporal variations of the sedimentary contributions of Taiwan orogen versus those by the suspended loads of Chinese rivers, the atmospheric dusts and others potentially brought by the Kuroshio Current.

Authors have shown the existence of Cu and Zn isotopic variations of up to several per mil among natural samples of silicates and biological materials, which makes them potential geochemical and biochemical tracers (Ben Othman et al., 2001; Bermin et al., 2006; Gélabert et al., 2006; Maréchal, 1998; Maréchal et al., 1999; Pichat et al., 2003). Thus, the second goal of this study is to address the following issues: 1- what are the Cu and Zn isotopic compositions of ODP 1202D bulk carbonate fractions; 2- is there any temporal variation; 3- is it possible to use the Cu and Zn isotope variability as a paleoceanographic proxy; and 4- is it possible to link the information provided by the Cu and Zn isotopes in carbonate fractions with those provided by the Sr and Pb isotopes in the silicate fractions?

II- Sampling

Core from ODP leg 195 site 1202, hole D, hereafter referred to as ODP 1202D, is located at the southernmost part of the Okinawa Trough (24°48'N, 122°30'E, water depth 1274m; Figure IV-1b), directly under the main present-day path of the Kuroshio Current and within 200km of the massive Yangtze River sediment dispersal system (Chin, 1979; McKee et al., 1983). One of the major paleoceanographic objectives for this Site was to obtain a high-resolution record about the history of the Kuroshio Current during the Quaternary. An age model for ODP leg 195 site 1202, hole B, has recently been established by oxygen isotope stratigraphy and AMS ¹⁴C dating on foraminifer shells from selected intervals of a composite record of the core (Wei et al., 2005).

Table IV-1

Depths and ages for ODP 1202D samples based on depth-age relationship proposed by Wei et al. (2005)

Samples	Depth (m)	Age (ka)
# 0	3.2	1.7
# 1	6.2	2.2
# 2	17.6	4.9
# 3	20.7	6.0
# 4	23.7	6.9
# 5	39.2	11.1
# 6	44.6	11.8
# 7	50.9	12.4
# 8	56.7	13.0
# 9	59.7	13.2
# 10	74.7	17.0
# 11	89.7	23.3
# 12	120.0	32.1
# 13	149.9	34.4
# 14	165.0	35.3
# 15	170.9	35.6

The upper 0-140m of the holes 1202B and 1202D were then correlated based upon lithologic marker beds and magnetic susceptibility variation. Moreover, Wei et al. (2005) show that the oxygen and carbon isotope profiles of the past 30ka display an excellent match with those of the DGKS9603 site, located in the central Okinawa Trough (Li et al., 2002). An age model for the hole 1202D, based on the correlation between the latter and the hole 1202B, was then proposed by Wei et al. (2005). Therefore, as: 1-detailed sedimentological observations show the existence of a turbidite layer between 230-280mbsf (Huang et al., 2005); and: 2- the age model of 1202D core is very well constrained since 35ka, this preliminary study focuses on the analysis of 16 samples from ODP 1202D core from 170 to 3mbsf, which corresponds to the interval 35.6-1.7ka (Table IV-1).

The Sr and Pb isotopic compositions have been obtained, in a previous study (Bentahila et al., 2006), on samples from the RC14-91 core samples, located in the Okinawa Basin at ~30km to the north of ODP 1202D core (Figure IV-1b). The Cu isotopic compositions of the carbonate fractions of 6 samples have also been analysed. Unfortunately, we have no direct age information on this core but a sedimentation rate close to 1.4m/ka was calculated by Lee et al. (2004) on box core sampling near the RC14-91 core: on the basis of this present-day sedimentation rate we can estimate the ages of these samples to the interval 7.1-0.3ka (Table IV-2).

Table IV-2

Depths and estimated ages for RC14-91 samples based on a sedimentation rate close to 1.4m/ka (Lee et al., 2004)

Samples	Depth (m)	Estimated age (ka)
# 0	0.5	0.3
# 1	2.9	2.1
# 2	4.9	3.5
# 3	8.0	5.7
# 4	8.9	6.4
# 5	9.9	7.1

III- Analytical procedure

III.1- Dissolution

All work was carried out in a clean laboratory, within class 100 hoods under laminar flow, to minimize Pb and Zn contamination. Reagents were prepared by sub-boiling analytical grade reagents in all-teflon[®] bottle-neck systems. Sediments were available in the form of wet mud and sand. They were therefore washed twice with sub-boiled water to eliminate the influence of the major and trace elements from interstitial seawater. Dried powders were then homogenized using an agate mortar and about 500mg were put in 0.5N hydrochloric acid to separate “carbonate” from “silicate” fractions (e.g., Asahara et al., 1995). The carbonate fraction contains biogenic carbonate but also, if present, minor authigenic component (Fe-Mn oxide), light organic matter and terrigenous carbonate. The origin of this bulk carbonate fraction is discussed in a following section. HCl-treated residues, defined here as the detrital component, were digested for 48h in a mixture of sub-boiled HF/HNO₃ at 110°C under pressure and then evaporated to dryness. 1ml of 6N hydrochloric acid was added to the residue and insoluble particles were centrifuged out. The same dissolution procedure was repeated once. A final step involved hot (110°C) aqua regia under pressure for 48h to dissolve the organic residues and refractory minerals. After evaporation and centrifugation, all supernatants were put together.

III.2- Ion-exchange separation

The chemical separation and purification of Pb (adapted from Manhès et al., 1978) and Zn were done on DOWEX[®] AG1-X4 anion-exchange resin using teflon[®] columns and appropriate eluting agents: 1.5N HBr, 0.2N HBr, 6N HCl. Because ion-exchange resins may fractionate Zn isotopes (see Maréchal et al. (1999) procedure for copper chemistry), a small amount of H₂O₂ is added to avoid reduction on the resin. Regular tests were carried out on duplicates to confirm that the chemical procedure did not introduce isotopic fractionation. Average total blanks for Pb and Zn chemistry were around 0.1 and 6ng respectively.

Sr was separated from an aliquot of the initial solution on EICHRON[®] Sr Spec ion-exchange resin, a crown-ether Sr-selective resin. Elution with 3N HNO₃ and sub-boiled water separated Sr from other cations. Total procedural blanks for Sr were below 0.3ng.

The chemical separation and purification of Cu were done on macroporous, strongly basic anion-exchange resin (BIO-RAD® AG-MP1), using the procedure of Maréchal et al. (1999). The resin bed volume was 1.5ml for the separation and 0.3ml for the purification. Because ion-exchange resins may fractionate Cu isotopes, a small amount of H₂O₂ is added to prevent reduction of Cu(II) by the resin (Maréchal et al., 1999; Van der Walt et al., 1985). By analyzing all the recovered fractions, we confirm that the yield was better than 99.5%. Total procedural blanks for Cu were below 2ng.

III.3- Analyses

Trace elements were measured with a typical precision of ± 3-5% at Montpellier on the ICP-MS (VG PlasmaQuad) and at Lyon (Ecole Normale Supérieure) on the X7 CCT.

Sr isotopes were analysed in static mode by Thermal Ionisation Mass Spectrometry (TIMS) with a Finnigan MAT 262 RPQ at Aix-en-Provence (CEREGE). Repeated NBS 987 Sr standard measurements gave a mean value of 0.71025 ± 0.00003 ($2\sigma_m$).

Cu, Zn and Pb isotopic compositions were measured at Lyon (Ecole Normale Supérieure) on the VG P54 and the Nu 500 MC-ICP-MS instruments, which achieve the high precision required to measure Cu and Zn isotopic variations. The method is based on the monitoring of the isotope ratio of a nearby element with a known value. This method was used to correct radiogenic Pb isotopic ratios using a Tl dopant (Belshaw et al., 1998; Rehkämper and Halliday, 1998; White et al., 2000). It was also used to correct Cu and Zn isotope ratios using respectively Zn and Cu as a dopant (Maréchal et al., 1999). Thus, a Zn standard (JMC 3-0749L) was added to the purified Cu fractions and a Cu standard (NIST 976) was added to the purified Zn fractions. A [Cu (NIST 976) + Zn (JMC 3-0749L)] standard mixture was run as a bracketing standard. The signal on mass 62 (⁶²Ni) was simultaneously monitored to evaluate the possible isobaric interference of ⁶⁴Ni on the ⁶⁴Zn signal: no significant interference was found.

The Cu and Zn isotopic results are expressed as $\delta^{65}\text{Cu}$ and $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰ = per mil) respectively, the relative deviation of ⁶⁵Cu/⁶³Cu and ⁶⁶Zn/⁶⁴Zn sample ratio vs. standard ratio (Albarède, 2004).

$$\delta^{65}\text{Cu} = 10^3 \times \left(\frac{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{sample}}}{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{NIST}}} - 1 \right)$$

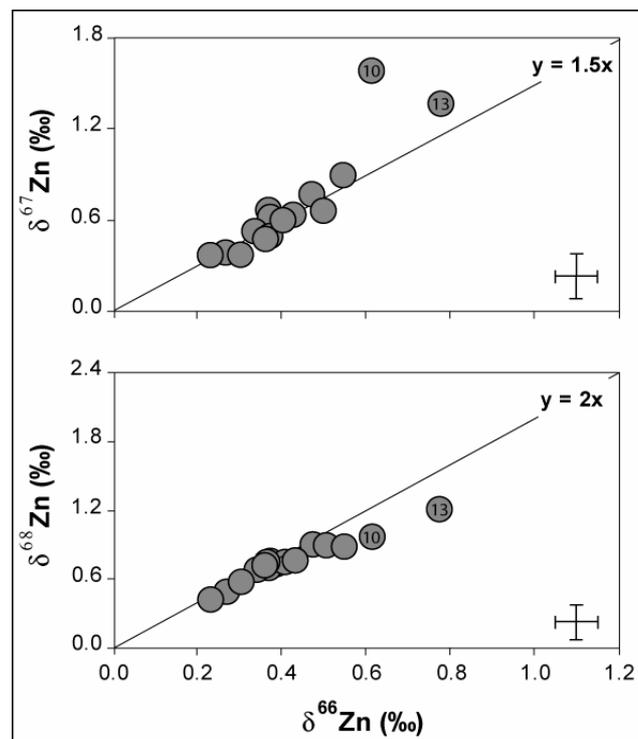
$$\delta^{66}\text{Zn} = 10^3 \times \left(\frac{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{sample}}}{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC}}} - 1 \right)$$

We use the $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ ratio to estimate the discrimination factor applied for correction to the measured $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ ratio.

Because of the higher abundance of the mass ^{66}Zn , $\delta^{66}\text{Zn}$ is preferred to $\delta^{68}\text{Zn}$ in expressing the Zn isotopic variations. The $\delta^{67}\text{Zn}$ and $\delta^{68}\text{Zn}$ values are nevertheless examined to confirm the validity of the measurements: it can be checked that, for most samples, $\delta^{66}\text{Zn}$, $\delta^{67}\text{Zn}$ and $\delta^{68}\text{Zn}$ values give results consistent with the mass-dependent fractionation law, i.e. $\delta^{67}\text{Zn} = 1.5 * \delta^{66}\text{Zn}$ and $\delta^{68}\text{Zn} = 2.0 * \delta^{66}\text{Zn}$ (Figure IV-2).

Figure IV-2

$\delta^{68}\text{Zn}$ and $\delta^{67}\text{Zn}$ are plotted vs. $\delta^{66}\text{Zn}$ values for the bulk carbonate fraction of ODP 1202D samples. The slopes vary in proportion with mass differences: 2 and 1.5, respectively. For the #10 and #13 samples, the mean $\delta^{66}\text{Zn}$ values used thereafter are based on the mean of 2 deltas only (see text)



The precision on a typical analysis of 500ng Cu and Zn is ± 0.015 - 0.020% ($2\sigma_m$) on $\delta^{65}\text{Cu}$ and $\delta^{66}\text{Zn}$. The external reproducibility, obtained through replicate measurements of the same sample is ± 0.02 - 0.03% . As a result, the overall precision on $\delta^{65}\text{Cu}$ and $\delta^{66}\text{Zn}$ ratios already corrected for mass-fractionation is ± 0.04 - 0.05% in delta units. The overall precision on $\delta^{67}\text{Zn}$ (a small isotope) and $\delta^{68}\text{Zn}$ is ± 0.12 - 0.15% (Luck et al., 2005).

We report in Table IV-3 and use hereafter the mean $\delta^{66}\text{Zn}$ value of each sample: the mean is that of the 3 deltas ($\delta^{66}\text{Zn}$, $\delta^{67}\text{Zn}$ and $\delta^{68}\text{Zn}$) normalized to a difference of two mass units, i.e. $\delta^{66}\text{Zn}$. When the $\delta^{66}\text{Zn}$, $\delta^{67}\text{Zn}$ and $\delta^{68}\text{Zn}$ values do not give results consistent with the mass-dependent fractionation law (#10 and #13 samples, Figure IV-2), the mean $\delta^{66}\text{Zn}$ values used are based on the mean of 2 consistent deltas only ($\delta^{66}\text{Zn}$ and $\delta^{68}\text{Zn}$). The full replicate analysis (dissolution, chemical separation and mass spectrometry) of samples #1 ($\delta^{66}\text{Zn}=0.31\%$), #3 ($\delta^{66}\text{Zn}=0.35\%$) and #4 ($\delta^{66}\text{Zn}=0.27\%$) shows a good reproducibility (see Table IV-3) taking into account potential heterogeneity of powder.

Table IV-3

Cu and Zn concentrations (ppm) and isotopic compositions of ODP 1202D bulk carbonate fraction. The Zn isotopic values reported in italics are based on the mean of 2 deltas only (see text)

Samples	[Cu]	[Zn]	$\delta^{65}\text{Cu}$ (‰)	$\delta^{66}\text{Zn}$ (‰)
# 0	86.4	230.8	0.69 ± 0.04	0.28 ± 0.04
# 1	74.1	212.7	1.07 ± 0.05	0.35 ± 0.05
# 2	93.9	372.9	0.55 ± 0.04	0.38 ± 0.04
# 3	71.0	298.1	0.78 ± 0.03	0.45 ± 0.05
# 4	61.5	391.1	0.51 ± 0.04	0.34 ± 0.06
# 5	56.3	112.2	0.21 ± 0.03	0.22 ± 0.04
# 6	76.9	147.3	-	-
# 7	75.3	105.4	0.44 ± 0.04	0.25 ± 0.04
# 8	93.8	132.5	0.27 ± 0.03	0.40 ± 0.04
# 9	127.9	212.7	0.21 ± 0.04	0.39 ± 0.04
# 10	63.8	76.9	0.59 ± 0.06	<i>0.51 ± 0.07</i>
# 11	112.1	127.4	0.39 ± 0.04	0.47 ± 0.04
# 12	74.6	162.0	0.24 ± 0.04	0.40 ± 0.04
# 13	102.9	87.3	0.63 ± 0.03	<i>0.64 ± 0.05</i>
# 14	87.3	123.2	0.67 ± 0.04	0.50 ± 0.05
# 15	143.2	181.3	0.32 ± 0.03	0.34 ± 0.04

Table IV-4

Cu concentrations (ppm) and isotopic compositions of RC14-91 bulk carbonate fraction

Samples	[Cu]	$\delta^{65}\text{Cu}$ (‰)
# 0	85.8	1.02 ± 0.04
# 1	69.0	0.45 ± 0.04
# 2	128.5	0.57 ± 0.04
# 3	91.4	0.59 ± 0.05
# 4	53.4	0.91 ± 0.05
# 5	74.0	0.53 ± 0.05

Table IV-5

Sr and Pb concentrations (ppm) and isotopic compositions of ODP 1202D silicate fraction

Samples	[Sr]	[Pb]	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
#0	46.9	6.9	0.71962 ± 0.00005	18.749 ± 0.008	15.672 ± 0.008	39.095 ± 0.024
#1	84.7	9.7	0.71943 ± 0.00005	18.767 ± 0.008	15.671 ± 0.008	39.119 ± 0.024
#2	85.4	9.7	0.71945 ± 0.00006	18.893 ± 0.010	15.684 ± 0.009	39.218 ± 0.025
#3	90.5	8.2	0.71983 ± 0.00005	18.761 ± 0.009	15.670 ± 0.008	39.075 ± 0.024
#4	86.3	10.4	0.71989 ± 0.00008	18.787 ± 0.008	15.676 ± 0.008	39.122 ± 0.024
#5	117.3	17.5	0.72283 ± 0.00004	18.776 ± 0.010	15.686 ± 0.009	39.158 ± 0.025
#6	86.1	9.0	0.72332 ± 0.00004	18.853 ± 0.008	15.683 ± 0.008	39.204 ± 0.024
#7	95.5	12.8	0.72249 ± 0.00007	18.823 ± 0.008	15.681 ± 0.008	39.179 ± 0.024
#8	85.2	9.2	0.72374 ± 0.00004	18.929 ± 0.007	15.678 ± 0.008	39.182 ± 0.026
#9	83.5	9.3	0.72276 ± 0.00005	18.885 ± 0.007	15.676 ± 0.008	39.176 ± 0.026
#10	32.5	10.4	0.72146 ± 0.00005	18.718 ± 0.007	15.667 ± 0.008	39.054 ± 0.026
#11	51.3	11.1	0.72261 ± 0.00008	18.727 ± 0.007	15.667 ± 0.008	39.032 ± 0.027
#12	100.3	13.1	0.71992 ± 0.00002	18.879 ± 0.011	15.681 ± 0.012	39.162 ± 0.029
#13	53.9	15.3	0.72245 ± 0.00003	18.762 ± 0.007	15.682 ± 0.008	39.118 ± 0.027
#14	49.6	12.9	0.72182 ± 0.00005	18.724 ± 0.007	15.672 ± 0.008	39.050 ± 0.026
#15	68.7	8.8	-	18.913 ± 0.011	15.688 ± 0.012	39.260 ± 0.029

IV- Results and discussion

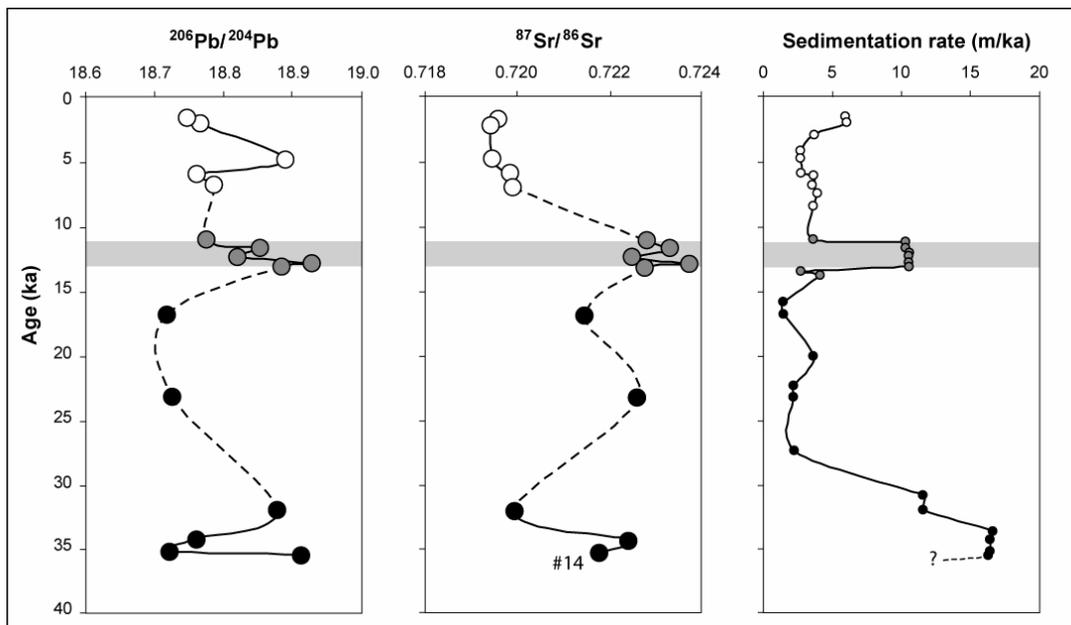
Pb and Sr concentrations and isotopic compositions for the silicate fraction of ODP 1202D samples are reported in Table IV-5 and the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios are

plotted in Figure IV-3 as a function of the age. The Sr and Pb concentrations range from 32.5 to 117.3ppm and from 6.9 to 17.5ppm, respectively. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ isotopic compositions range from 0.71943 to 0.72374 and from 18.718 to 18.929, respectively.

Figure IV-3

$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in the silicate fraction of ODP 1202D over the last 35ka.

The sedimentation rate of Hole 1202D is also reported (Wei et al., 2005). The domain corresponding to the 13.2-11.1ka period (Younger Dryas) is indicated in grey. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value of sample #15 is not available



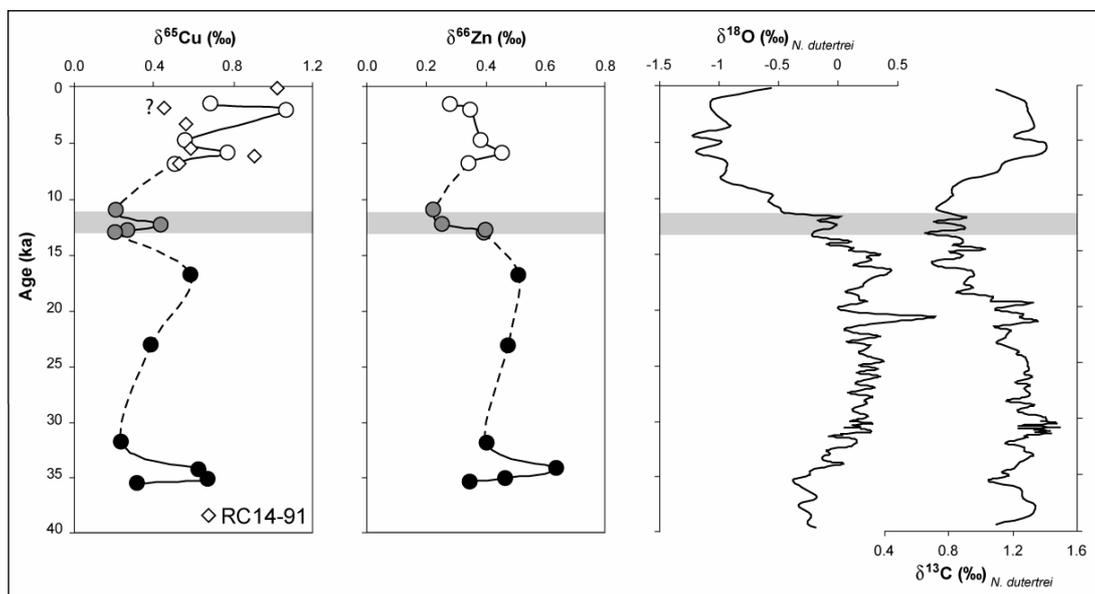
Cu and Zn concentrations and isotopic compositions for the bulk carbonate fraction of ODP 1202D samples are reported in Table IV-3 and plotted in Figure IV-4 as a function of the age. The $\delta^{66}\text{Zn}$ and $\delta^{65}\text{Cu}$ isotopic compositions present similar temporal trends, and range from 0.22 to 0.64‰ and from 0.21 to 1.07‰, respectively, with several marked peaks. The ranges of Zn and Cu variation are larger by a factor of 8 and 16 respectively than the average analytical precision of 0.05 ‰. The Cu concentrations and isotopic compositions for the bulk carbonate fraction of RC14-91 core samples are reported in Table IV-4 and the isotopic values are plotted in Figure IV-4 for comparison.

Variations in Sr and Pb isotopic compositions in the silicate fraction of core samples reflect the relative proportions of materials with different Sr and Pb isotopic ratios whereas the Cu and Zn isotopic compositions in the bulk carbonate fraction of core samples could reflect environmental processes.

Figure IV-4

$\delta^{65}\text{Cu}$ and $\delta^{66}\text{Zn}$ variations in the bulk carbonate fraction of ODP 1202D over the last 35ka.

Also reported are the $\delta^{65}\text{Cu}$ values in the bulk carbonate fraction of RC14-91 samples (diamond) with ages based on sedimentation rate close to 1.4m/ka (Lee et al., 2004; see text). The $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ curves measured on *N. dutertrei* species from core DGKS9603 located in the middle Okinawa Trough are from Li et al. (2002). The domain corresponding to the 13.2-11.1ka period (Younger Dryas) is indicated in grey. The $\delta^{65}\text{Cu}$ and $\delta^{66}\text{Zn}$ values of sample #6 are not available



A major period can be distinguished according to the sedimentation rate, the Pb-Sr and the Cu-Zn isotopic variations: the period of 13.2-11.1ka, fairly close to that of Younger Dryas-type event (YD) in the north-eastern Atlantic (Broecker et al., 1988; Duplessy et al., 1981), is characterized by high sedimentation rate (~10m/ka; Wei et al., 2005), radiogenic Pb

and Sr values (Figure IV-3) and lower Cu and Zn data (Figure IV-4). The discussion will be structured around these 3 major periods: 35.6-17.0ka (#15-#10), 13.2-11.1ka (#9-#5) and 6.9-1.7ka (#4-#0), also distinguished in Principal Component Analysis of major and trace elements (not discussed here).

IV.1- Isotopic signatures of potential end-members

On the basis of geology, currentology and Sr-Pb systematics, four main potential sources of terrigenous material can be distinguished: 1- the volcanic material from the South Okinawa Trough, as many active submarine volcanoes are located in the central graben of this trough, indicating active extension (e.g., Katsura et al., 1986; Kimura, 1985; Letouzey and Kimura, 1986; Sibuet et al., 1987); 2- the Yangtze River suspended loads can be transported to the studied area through the Mien-Hua and the North Mien-Hua Canyons, which connect the shelf of the East China Sea (ECS) with the Okinawa Trough (Figure IV-1b); 3- the Chinese Loess can be either brought by the Huanghe River from the ECS directly or from the China Craton through the atmosphere; and: 4- the Taiwan rocks.

The mean isotopic signatures of these sources are reported in Table IV-6. As shown in a previous paper (Bentahila et al., 2006), volcanic material eroded from Luzon Arc and potentially brought by northward Kuroshio Current appears negligible in the Okinawa Trough area.

Table IV-6

Present-day average Sr and Pb concentrations (ppm) and isotopic compositions for the potential end-members used in Figure IV-5

End members	[Sr]	[Pb]	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	References
Okinawa volcanics	300	5	0.7060	18.750	15.680	39.020	Chen et al. (1995); Shirjo (1998) Chu et al. (2004)
Yangtze R.	100	40	0.7300	18.629	15.679	38.854	Gaillardet et al. (1999) Gaillardet et al. (2003); Millot et al. (2004)
Taiwan	50	20	0.7122	18.650	15.674	39.039	Bentahila et al. (2006)
Chinese Loess	100	10	0.7246	18.986	15.674	39.207	Pekktile et al. (2000); Jones et al. (2000) Sun(2005)

The choice of average geochemical characteristics was rather simple for the late Pliocene to present-day volcanic rocks of the South Okinawa Trough (Okinawa volcanics; Chen et al., 1995; Chu et al., 2004; Shinjo, 1998) and the Yangtze River (Yangtze R.; Gaillardet et al., 1999; Gaillardet et al., 2003; Millot et al., 2004).

As we eliminated the bulk carbonate fraction from the marine sediments, we only use the isotopic measurements which have been made on Chinese Loess silicate fraction (Godfrey, 2002; Jones et al., 2000; Pettke et al., 2000). Jones et al. (2000) and Godfrey (2002) did not report the Pb concentration: therefore, we use in this paper the average of Pb concentrations measured by Pettke et al. (2000) and the average of Pb isotopic values measured by Jones et al. (2000), Pettke et al. (2000) and Godfrey (2002) as representative of the Chinese Loess end-member. For the Sr isotopic values, we use the average of Sr isotopic compositions measured by Sun (2005), Asahara et al. (1999) and Godfrey (2002). As Godfrey (2002) did not report the Sr concentration, we use the average of Sr concentrations measured by Sun (2005) and Asahara et al. (1999). The extracted silicate samples of Luochuan loess analysed by Jones et al. (2000) span the last 2Ma of loess deposition (Kukla and An, 1989) and yield clustered isotopic Pb values ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ range from 18.90 to 19.12). In the same way, the Chinese Loess deposits yield grouped Sr isotopic values since ~1Ma ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ range from 0.7232 to 0.7254; Asahara et al., 1999). This suggests a restricted variation of Chinese Loess end-member signature during the last glacial period.

We must note that it is difficult to assess whether loess contribution was related to atmospheric deposition or to river transport as the Huanghe River drains mainly loess terrain (e.g., Ren and Shi, 1986; Yang and Li, 2000). The literature data available on Huanghe River suspended loads (Millot et al., 2004) have strongly lower Pb isotopic compositions ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.278$) than Chinese Loess, whereas the Sr isotopic compositions are fairly the same. However, Millot et al. (2004) report that these samples present a significant excess of lead, which suggests a possible contamination of their samples by anthropogenic lead: therefore, they do not include them in their calculation of Upper Crustal Composition (UCC) average. In the absence of Huanghe suspended load data, we thus consider the Chinese Loess end-member as representative of Huanghe River and atmospheric dust contributions.

Several studies have measured the Sr isotopic compositions of different rocks from the Taiwan Central Range. As an example, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of Taiwan granitoids range

from 0.70821 to 0.71328 (Jahn et al., 1986; Lan et al., 1995; Lan et al., 1990) and the Taiwan sediments from 0.71017 to 0.72216 (Chen et al., 1990a; Lan et al., 2002; Lan et al., 1995). This high Sr isotopic variability of Taiwan rocks favours the use of sediment samples from Taiwan Rivers to estimate the average of Taiwan end-member. Unfortunately, discussion of our isotopic data on Okinawa Trough sediments is hampered by the absence of published Pb and Sr isotopic data on the suspended load of the nearby Lanyang River (north-eastern Taiwan) which may be the principal source of Taiwan sediments in the South Okinawa Trough. The only literature data available is the Sr isotopic composition (0.71896) of sediments from the bed of the Lanyang River (Chen and Lee, 1990) and not from its suspended load.

We have analysed the isotopic compositions of four samples of Peinan River suspended loads (Bentahila et al., 2006). The Sr and Pb concentrations of the bulk fractions of these samples are close to those of the UCC (Taylor and McLennan, 1995). We thus decided to use the average of these concentrations as representative of the Pb and Sr concentrations of the present-day material transported by the Peinan River. However, based on Pb isotopic ratios, the Peinan River suspended loads seem to contain an anthropogenic lead component which weakly decreases the Pb isotopic compositions of the bulk fractions as regard to the residue fractions values obtained after 0.5N hydrobromic acid leaching. Therefore, we use the average of Pb and Sr concentrations obtained on the Peinan River particulate bulk fractions and the average of Pb and Sr isotopic values measured on the residue fractions as representative of the signature of the present-day material supplied by Taiwan. The average concentrations and isotopic compositions of Taiwan end-member are reported in Table IV-6.

The isotopic signature of this Taiwan end-member may be underestimated: indeed, sediments from the Lanyang River bed contain no evidently mantle-derived material contrary to those from the Peinan River bed (Chen and Lee, 1990). The presence of volcanic material in the Peinan River suspended loads may certainly decrease their Pb and Sr isotopic compositions with respect to those of Lanyang River. The material eroded from Taiwan as a whole may therefore have intermediate Sr-Pb isotopic values. In the absence of suspended load data from Lanyang River, we will examine the relative variation of end-members proportions between these major periods rather than the absolute percentages of material.

IV.2- The bulk carbonate fraction: terrigenous or biogenic?

We cannot exclude the presence of small amounts of terrigenous carbonate from riverine input, in particular in this area of high terrigenous supply. However, we assume in this study that carbonates are essentially biogenic for several reasons: 1- Chang et al. (2005) explain the variations of carbonate content in ODP 1202D site as reflecting variations at the surface of primary productivity; 2- the $\delta^{65}\text{Cu}$ values progressively increase since 10ka: it would be a coincidence that this reflects the progressive increase of terrigenous carbonate material contribution with high $\delta^{65}\text{Cu}$ values, correlated with a decrease in the $\delta^{18}\text{O}$ values measured directly on *N. dutertrei* species from same core; and 3- a positive correlation exists between the $\delta^{65}\text{Cu}$ values measured on the bulk carbonate fraction and the $\delta^{13}\text{C}$ values measured directly on *N. dutertrei* species from Okinawa Trough cores (Li et al., 2002; Wei et al., 2005): the $\delta^{13}\text{C}$ record in subtropical surface waters reflects a combination of global carbon budget changes, the degree of air-sea isotopic equilibration or regional changes in upwelling (Oppo and Fairbanks, 1989). This correlation is a strong argument to consider that the Cu isotopic variations are mostly related to biogenic variations rather than to variations of terrigenous contributions.

IV.3- Pb-Sr and Cu-Zn isotopic variations over the last 35ka

The Sr-Pb ratios of core sediments are plotted together with those of potential sources of materials in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figure IV-5a) and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figure IV-5b) diagrams. The error bar associated with the $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios (Figure IV-5b and Table IV-3) allows for the somewhat more important variability observed in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram. On the whole, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ values are in good agreement with the next calculations, based on $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios. We note the overall similar patterns of isotopic variations for Cu and Zn.

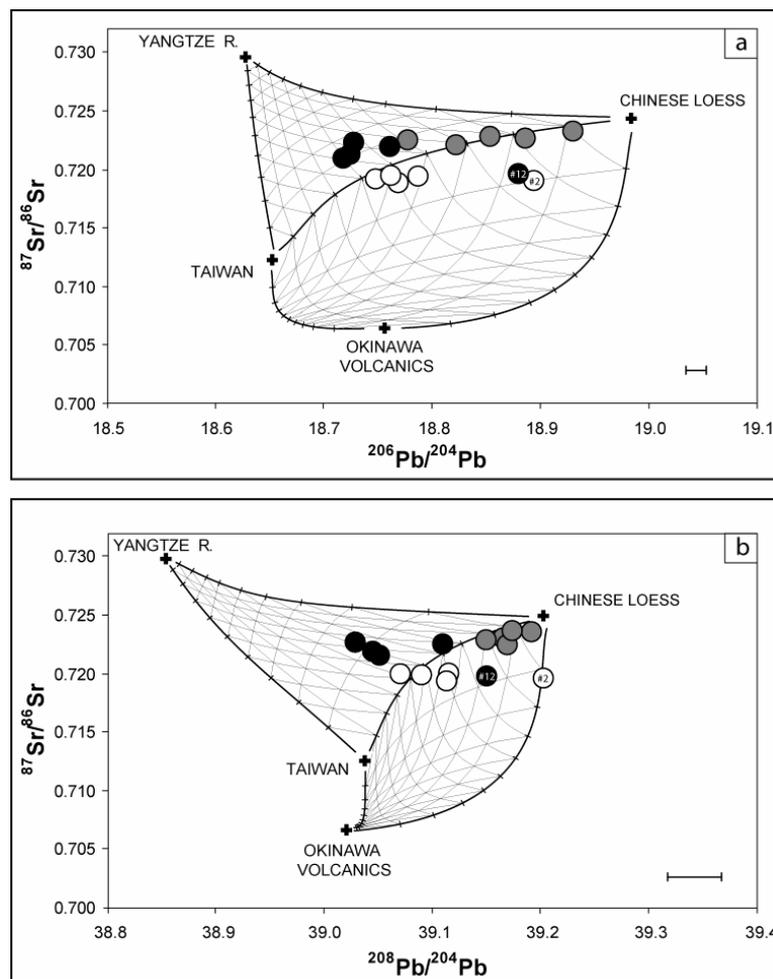
IV.3.1- The period of 35.6-17.0 cal. ka B.P.

The Pb and Sr isotopic compositions do not show important variation during the 35.6-17.0ka interval, with the exception of the #12 (32.1ka) and the #15 samples (35.6ka) which are more radiogenic in Pb (Figure IV-3). The isotopic values measured in the glacial samples (#10, #11, # 13 and #14) are consistent with an input of about 10% of Yangtze River, 50% of Chinese Loess and 40% of Taiwan contributions (Figure IV-5).

These results suggest an important contribution by the Chinese Loess during the glacial period. This is coherent with the paleoclimatic studies on this region: both sedimentological and palynological data show that, during the glacial period, there was an intensification of the winter monsoon in China and enhanced aridity in its northern part, along with a declined influence of the southeast summer monsoon which brings monsoonal rains to southern China (e.g., An et al., 1991c; Jiang and Ding, 2005; Xiao et al., 1995).

Figure IV-5

Mixing models to account for the isotopic values of the silicate fraction of ODP 1202D samples: (a) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios and (b) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios. Mixing curve parameters are reported in Table IV-6. The 35.6ka to 17.0ka samples are black circles; the 13.2ka to 11.1ka samples grey circles; the 6.9ka to 1.7ka samples white circles.



This winter monsoon circulation is responsible for the deflation and transport of dust from desert basins of inner Asia that accumulates on land as loess and in the North Pacific Ocean as a detrital component of deep-sea sediments (Rea and Leinen, 1988). As the sea level was about 130m below the present sea level in the ECS (Oba, 1988), a large area of the continental shelf of the ECS was exposed during this period. The Okinawa Trough and the north-eastern part of the ECS became the only sea areas available for river discharge and sediment supply.

Nevertheless, the lower sedimentation rate during this period (2.3m/ka, Wei et al., 2005; Figure IV-3) suggests a small amount of sediment supply in this area. It seems to have been much higher before 31ka, with a mean value of 16m/ka. However, Wei et al. (2005) suggest that this extremely high calculated rate might be erroneous as the oxygen isotope profile of this section is hard to correlate with that of DGKS9603 site, due to the lack of distinctive characteristics. Moreover, no significant variation are detected with the Sr and Pb isotopes, which suggests that this exceptional sedimentation rate was not associated with a strong increase of sedimentary contribution by one particular specific source: indeed, the Taiwan, Yangtze and Chinese Loess contributions are the same for the 23.3ka sample (#11) and for the 35.3ka sample (#14).

The #12 and #15 samples have more radiogenic Pb isotopic compositions than the other samples analysed in the 35.6-17.0ka interval (Figure IV-3). Huang et al. (2005) performed a preliminary sedimentology study of Site 1202D and determined the occurrence of detritus in the coarse fraction (>250 μ m) of wash residues from this core between 97 and 406 mbsf. Their study shows that at 121 and 174mbsf there are 18 and 44% of volcanic contribution, respectively, whereas at other depths, it is negligible. These depths are close to those of #12 and #15 samples (120 and 171mbsf). During this period, the Kuroshio influence in the Okinawa Trough was reduced by the exposure of a land bridge connecting Taiwan and the Ryukyu Arc (Ahagon et al., 1993; Ujiie et al., 1991; Ujiie and Ujiie, 1999): therefore, it is unlikely that this volcanic material came from the Luzon Arc system. Volcanic material could come from eruptions in the active-extension back-arc basin of the southern Okinawa Trough or from the erosion of these volcanic arcs.

The #12 sample can be explained by a mixing between 7% of volcanic material, with an isotopic signature similar to that of the late Pliocene to present-day volcanic rocks of the

South Okinawa Trough (Chen et al., 1995; Chu et al., 2004; Shinjo, 1998), and Taiwan and Chinese loess contributions close to 18 and 75% respectively (Figure IV-5). The resultant marine sediments would have Sr and Pb concentrations of about 107 and 11ppm respectively and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ isotopic compositions of about 0.7199, 18.88 and 39.14 respectively, in very good agreement with the #12 values (Table IV-3). The Yangtze River contribution appears negligible. No Sr isotopic composition is available for the #15 sample.

Small variations are recorded by the Cu and Zn isotopic values (Figure IV-4) during the glacial period, except around 35ka where both Cu and Zn isotopic compositions are shifted towards higher values. If we exclude the #13 and #14 samples, the Cu isotopic data are lower during the glacial period than today. It is known that organisms preferentially absorb the light isotopes (Fogel and Cifuentes, 1993; Hübner, 1986). When biological activity increases, surface waters become more depleted in the lighter isotopes, thus resulting in the progressive increase of the isotopic values of the carbonate shells presumably in equilibrium with surface seawater (Pichat et al., 2003). Thus, the Depth Of the Thermocline (DOT) is a factor which may control the Cu and Zn isotopic fractionation (Pichat et al., 2003): when the climatic conditions allow the development of a deep and nearly permanent thermocline, deep waters do not fully replenish surface waters which become depleted in the lighter isotopes. Correlatively, low isotopic values recorded in the biogenic fraction of marine sediments may correspond to periods of climatic conditions which favour waters mixing. Wang (2000) have analysed the gravity core 17939-2, located in the South China Sea, and propose that the decrease of the two *G. Ruber* morphotypes during the glacial period is the result of intensified monsoon winds (Wang et al., 1999), which caused mixing of the upper layer of the water column and hence increased upwelling activity (Jian et al., 1999). We suggest that the low Cu isotopic compositions during the glacial period measured in the bulk carbonate fraction of ODP 1202D reflects a period of less stratified upper water column due to the important winter monsoon. The 17ka sample shows higher $\delta^{65}\text{Cu}$ data than 35.6-23.3ka samples, suggesting intermediate climatic conditions.

Both Cu and Zn isotopic compositions abruptly increase up to modern values in the middle of the last glacial, around 35ka. A possible link in timing of this period to the well-known Heinrich event 4 (HE4) in the North Atlantic may be invoked. Heinrich events (HEs) are widespread features of the North Atlantic Ocean characterized by sediment intervals rich

in ice-rafted debris (Bond et al., 1992; Broecker et al., 1992; Heinrich, 1988). The cause of these Heinrich events is not yet fully understood (e.g., Alley and MacAyeal, 1994), but the potential connection with global climate change has been proposed (Bond et al., 1993; Grimm et al., 1993). Lin et al. (1999) show that peaks in the foraminifera Cd/Ca ratio and opal wt% correlate with the HEs in the Northwestern parts of the South China Sea (SCS). Since both these parameters are considered nutrient-type proxies (e.g., Boyle, 1994; Schneider et al., 1997; Zahn and Keir, 1994), they infer that there were short-term hydrographical changes in the SCS that resulted in high nutrient levels and high productivity. Moreover, the negative spikes in the $\delta^{18}\text{O}$ records of planktonic foraminifera identified by Wang et al. (1999) are hypothesized by these authors to be the result of periods of greatly increased precipitation and/or fresh water input to the SCS during the HE4. Li et al. (2001b) have also highlighted the influence of Heinrich events in the Okinawa Trough which left a strong imprint in planktonic fauna, Sea Surface Temperature (SST) and $\delta^{18}\text{O}$ record, although the Kuroshio did not penetrate the Okinawa Trough during the last glacial period. An increase of surface productivity during this period would generate an increase of $\delta^{65}\text{Cu}$ and $\delta^{64}\text{Zn}$ values, as the surface waters become more depleted by biological activity in the lighter isotopes. It is not clear whether the simultaneity of shifts in Sr-Pb and Cu-Zn data is coincidental or points to linked erosional and environmental processes. A more detailed sampling is needed.

IV.3.2- The period of 13.2-11.1 cal. ka B.P.

The Sr and Pb isotopic compositions strongly increase at the depth interval of 59.7-39.2m. This increase is correlated with an increase of accumulation rate, which becomes higher than 10m/ka (Figure IV-3). According to Wei et al. (2005) study, the age of this sudden variation of isotopic compositions at this depth interval is estimated to be about 13.2-11.1 cal. ka B.P., fairly close to that of Younger Dryas event in the north-eastern Atlantic (Broecker et al., 1988; Duplessy et al., 1981). The Younger Dryas cooling event was a brief return to near-glacial climatic conditions during the last deglaciation, centered in the North Atlantic region (Flower and Kennett, 1990) and was initially thought to be localized in northwestern Europe (Atkinson et al., 1987; Björck and Möller, 1987). Later research, however, suggested that the Younger Dryas was a worldwide event (e.g., An et al., 1991b; Keigwin and Gorbarenko, 1992; Li et al., 2001b; Linsley and Thunell, 1990; Roberts et al., 1993). Several possible causes for the Younger Dryas event have been discussed, involving atmospheric and/or ocean circulation pattern changes in high latitudes (Boyle and Keigwin,

1987; Broecker et al., 1988; Ruddiman and McIntyre, 1981). The Younger Dryas climatic event has been extensively reported in the marine and terrestrial sediments from East Asia (An et al., 1991b; Kallel et al., 1988; Keigwin and Gorbarenko, 1992; Kudrass et al., 1991), but it is poorly documented in areas such as the South China Sea and Pacific Ocean. Shieh et al. (1997b) have reported the Younger Dryas cooling event in the Okinawa Trough for the first time, using the oxygen and carbon isotope records of two planktonic foraminifera species. Chen et al. (1999) have analysed a core from the dry lake Yeima and suggested that one maximum dry climate in the central Asia occurred at about 12-10ka which may correspond to the global Younger Dryas event.

The Sr and Pb isotopic compositions of the samples are consistent with a mixing of about 10-30% of Taiwan, 90-60% of Chinese Loess and 0-10% of Yangtze River during this period (Figure IV-5). These results suggest that the Yangtze contribution was negligible with respect to the other sedimentary sources, especially the Chinese Loess. This is in agreement with Xu and Oda (1999) study: they analysed planktonic foraminifera in two high-resolution cores collected in the continental slope of the ECS in order to reconstruct the surface-water record. They suggest that during the deglaciation, between 15 and 10.5ka, the fresh-water input was reduced quickly in this area, as indicated by a decrease in *G. quinqueloba* abundance. This reduction is probably due to a substantial retreat of the river mouths correlative to a rapid sea-level rise of about 40m during this period (Fairbanks, 1989). This probably decreases the river sedimentary inputs in the Okinawa Trough. A second mechanism is superposed that furthermore increases the Chinese Loess contribution (Figure IV-5) during the 13.2-11.1ka period: Zhou et al. (1996) suggest that the high sand influx and elevated concentration of cool pollen types in the Loess Plateau in central China imply a strong winter monsoon in East Asia during the Younger Dryas. More recently, Li et al. (2001b) suggest that changes in the intensity of the East Asian monsoon could be the main mechanism responsible for the paleoceanographic variations observed in the Okinawa Trough during this event.

Important variations are recorded by the $\delta^{65}\text{Cu}$ and $\delta^{64}\text{Zn}$ data (Figure IV-4): a decrease of Cu and Zn isotopic values during the 13.2-11.1 interval indicates enrichment in the light isotopes in the bulk carbonate fraction of marine samples. Thunell and Miao (1996) suggest that the low to mid latitudes of the western Pacific region did not experience any severe cooling of the SST during Younger Dryas time. A $<1^\circ\text{C}$ cooling for the cold season and no change for the warm season estimated in the Okinawa Trough by Li et al. (2001b)

seem to confirm Thunell and Miao (1996)'s suggestion. The variation of SST is probably not the main factor influencing the biological activity during this period.

Planktonic foraminifer species are good indicators of upper water stratification as they live in the upper water column with distinct depth habitats. The shallow-dwelling species live in the mixed-layer, while the deep-dwelling species live within and/or below the thermocline. The increase of deep-dwelling species corresponds to the development of a well stratified upper water column (Anderson and Ravelo, 1997; Jian et al., 2000a). Similarly, the low abundance of these species between 13.2 and 11.1ka in the Okinawa Trough (Li et al., 2002) presumably results from a less stratified upper water column caused by an intensified East Asian winter monsoon through mixing of surface and subsurface waters (Zheng et al., 2005). Therefore, we suggest that the low Cu and Zn isotopic values measured in the bulk carbonate fraction of ODP 1202D reflect a period of less stratified upper water column due to the enhanced winter monsoon during the Younger Dryas (Zhou et al., 1996).

IV.3.3- The period of 6.9-1.7 cal. ka B.P.

No variation can be observed in the Sr and Pb isotopic compositions of the Okinawa Trough marine samples (Figure IV-3) with the exception of the #2 sample (4.9ka) characterised by radiogenic Pb and probably more influenced by volcanic material (Figure IV-5). Therefore, no important variation in the sedimentary source proportions appears. The average of Sr and Pb concentrations for these samples are 79 and 9ppm, respectively, and the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ isotopic compositions are 0.7197, 18.77 and 39.10, respectively. A contribution of about 50% of Taiwan, 50% of Chinese Loess and occasionally small volcanic material contribution can explain these values (Figure IV-5). The resultant marine sediments would have Sr and Pb concentrations of about 81 and 15ppm respectively. The Yangtze River contribution appears negligible during this period. These results are consistent with those obtained on present-day samples from RC14-91 piston core, also located in the Okinawa Trough (Figure IV-1): these samples can be explained by an input of 60% of Taiwan, 30% of Chinese Loess and 10% of Yangtze River contributions (Bentahila et al., 2006). The small difference in Yangtze contribution between the present-day ODP and RC14-91 samples can be explained by the geographical location of RC14-91 core: it is located directly in front of the mouth of the Mien-Hua Canyon (Figure IV-1b), which is the major

conduit for transporting particles from the ECS shelf and slope to the Okinawa Trough (Hung et al., 1999).

These estimations should be taken cautiously as our Taiwan end-member is not represented by the isotopic signature of Lanyang River suspended load but by the Peinan River one. Indeed, if we suppose that the single Sr isotopic composition available on sediments from the bed of the Lanyang River (Chen and Lee, 1990) is representative of Taiwan eroded material, then the Sr isotopic compositions of the present-day ODP 1202D samples would imply 90% of Taiwan and 10% of Chinese Loess contributions. Only additional isotopic data on Lanyang River suspended load will solve this issue.

The Cu and Zn isotopic compositions are systematically higher during this period than during the end of the Younger Dryas period (Figure IV-4) and show, for Cu, an increasing trend with oscillations. Jian et al. (2000b) show that since 7.3 cal. kyr BP, the SST and DOT have abruptly increased up to modern values in both the southern and northern Okinawa Trough. They propose that this tremendous change, which was accompanied by the remarkably increased abundance of the Kuroshio Current indicator *P. obliquiloculata* (a deep-dwelling species), reflects that the main axis of the Kuroshio Current with high SST and deep thermocline re-entered the Okinawa Trough at that time. Since then, the coastal water has retreated to the present-day continent shelf and the Kuroshio Current has dominated the Okinawa Trough. The more important isotopic fractionations observed for the Cu and Zn isotopes since 7ka are probably linked to the increase of Kuroshio influence which allows the development of deep and nearly permanent thermocline.

Higher values are observed for the #3 sample (6ka): this sample has $\delta^{65}\text{Cu}$ and $\delta^{66}\text{Zn}$ values of about 0.78‰ and 0.45‰ respectively. This enrichment in heavy isotope observed could reflect an intensification of the Kuroshio influence at this time. In the same way, the higher Cu value at 2.2ka (Figure IV-4) may reflect an important influence of Kuroshio Current during this period. However, this variation is not recorded in the Zn data.

The Cu isotopic values measured in ODP 1202 samples are comforted by 4 out of 5 values measured in the carbonate fraction of RC14-91 samples (Figure IV-4). Indeed, if we consider that the estimated ages of RC14-91 samples are relevant, their Cu isotopic values are in good agreement with those measured in the upper section of ODP 1202D samples and show the same important increase at ~6ka. The only difference is the value of the ~2ka

sample: the RC14-91 #1 sample presents lower value than ODP 1202D #1 sample. However, this lower value is better correlated with the Zn isotopic profile which does not record an abrupt increase of $\delta^{66}\text{Zn}$ value at 2.2ka. Duplicate are needed for the ODP #1 and RC14-91#1 samples and better dating for the RC14-91 core to better constrain the Cu isotopic variations around ~2ka.

The Cu and Zn profiles in the bulk carbonate fractions present similar trends. However, the Zn isotopic compositions are less variable and do not present a significant increase during the last 6.9ka. This can be explained by the different behaviors of Cu and Zn elements in the water column. Vertical profiles at three stations in the North Pacific show that Zinc is strongly depleted in surface waters (0.07nmol/kg) exhibiting a strong correlation with Si (Bruland, 1980). Thus, Zn is already assimilated by the organic matter and, if an isotopic fractionation exists between organic matter and seawater during photosynthesis, it would hardly be visible (Maréchal, 1998). Contrary to Zn, the vertical Cu profiles in North Pacific are less impoverished in surface water (0.5nmol/kg; Bruland, 1980) which suggests that Cu is not totally assimilated by the organic matter (Maréchal, 1998). In this case, a possible isotopic fractionation of Cu during the biological pumping can be recorded.

The carbonate separation may have dissolved light organic matter. Therefore, the increase of Cu isotopic composition in the seawater by organic matter is a mechanism which can be superposed to the isotopic fractionation of Cu and Zn by biogenic carbonate: this hypothesis can explain the low Zn isotopic variations recorded in the carbonate fraction compared to the Cu ones.

The Zn and Cu isotopic compositions of ODP #0 sample are consistent with the data reported on Pacific Ocean surface seawater: the average $\delta^{66}\text{Zn}$ of surface seawater vary from 0.1‰ to 0.2‰ whereas the Cu values are heavier, ranging from 0.7 to 1.1‰ (Bermin et al., 2006). Nevertheless, a significant difference exists between the Pacific Ocean seawater Zn isotopic compositions and those measured on ferromanganese nodules from the North Pacific (0.8-0.9‰; Maréchal et al., 2000). The difference between these values and those obtained on the ODP 1202 and RC14-91 core sample suggest: 1- a fractionation due to scavenging and/or biological cycling process during the sedimentation (Bermin et al., 2006); 2- an Okinawa Trough seawater composition different from the present-day Northeast Pacific Ocean; or 3- a variation of North Pacific seawater composition since 1.7ka.

We must note that Taiwan rocks (sedimentary, volcanic rocks and Peinan River particulate) present an abnormal Zn isotopic signature (Bentahila et al., 2006) as regard to the average of terrigenous material (e.g., Archer and Vance, 2004; Ben Othman et al., 2001; Maréchal, 1998; Maréchal et al., 1999). If there is no important fractionation during the chemical and physical erosion and riverine transport of Taiwan rocks, the dissolved matter offshore the Lanyang estuary may be expected to have higher Zn isotopic values ($\sim 0.5\%$) than the commonly admitted value of continental weathering products. This hypothesis could explain the higher Zn isotopic signature obtained on ODP samples as regard to the Northeast Pacific Ocean seawater value (Bermin et al., 2006). The isotopic composition of Cu introduced to the Okinawa Trough is more difficult to quantify as continental Cu shows a wider range of isotopic values (Maréchal et al., 1999; Zhu et al., 2000). However, the Northeast Pacific Ocean seawater composition ($\sim 1.1\%$) is consistent with the surface sample of RC14-91 core (0.3ka): this suggests a possible variation of seawater composition between 1.7 and 0.3ka which can explain the difference between the ODP 1202D and RC14-91 surface samples.

V- Conclusions

The Sr-Pb data obtained on the silicate fraction of ODP 1202D marine core allow us to discuss the temporal variations of sedimentary inputs in the Okinawa Trough since 35ka. The influence of Chinese Loess contribution is strongly marked during the Younger Dryas-type event: the Sr and Pb isotopic compositions imply an input of about 10-30% of Taiwan, 90-60% of Chinese Loess and 0-10% of Yangtze River. During the glacial period an input of about 10% of Yangtze River, 50% of Chinese Loess and 40% of Taiwan contributions fit the data. These results comfort the intensification of the winter Asian monsoons during the Younger Dryas which was accompanied by a reduction of riverine input from China. No significant variation can be observed in the Sr and Pb isotopic compositions of the Okinawa Trough marine samples since 6.9ka, implying relatively stable contribution of about 50% of Taiwan, 50% of Chinese Loess and maybe episodically small volcanic material contribution.

The Cu and Zn isotope compositions of the bulk carbonate fraction of the marine cores decrease significantly during the 13.2-11.1ka period. We suggest that these low Cu and Zn isotopic values reflect a period of less stratified upper water column due to the enhanced winter monsoon during the Younger Dryas, highlighted by the Sr and Pb isotopes. Since

6.9ka, the increase of $\delta^{65}\text{Cu}$ and $\delta^{64}\text{Zn}$ values could reflect the re-entering of Kuroshio in the Okinawa Trough area which allows the development of deep and nearly permanent thermocline.

The idea that Cu and Zn isotopic compositions in the carbonate fraction are reflecting climate changes is supported by our observations. A higher resolution study is now required: 1- to better constrain the periods of important variations of sediments sources; 2- to better evaluate the isotopic homogeneity of these periods; and 3- to better correlate these variations with the variations of paleoceanographic events.

Acknowledgements

The authors would like to express their sincere thanks to F. Albarède for allowing access to the VG P54 and Nu 500 MC-ICP-MS at the ENS Lyon and to P. Telouk who made sure these instruments were always up running for these analyses. C. Douchet is thanked for help in preparing standard solutions. S. Pourtales is thanked for her help in analyzing samples with the ICP-MS at Montpellier. We are grateful to W. Barthelemy, C. Claude and B. Hamelin who provided mass-spectrometer facilities at CEREGE (Aix-en-Provence).

Conclusion

La signature isotopique en Sr et en Pb des échantillons récents (de 6.9ka à 1.7ka) du forage ODP 1202D, situé dans le Bassin d'Okinawa, est similaire à celle des échantillons du forage RC14-91: elle peut être expliquée par un mélange entre 50% de matériel provenant de Taiwan, 50% de Loess provenant de Chine et des apports ponctuels en matériel volcanique.

La contribution sédimentaire des Loess de Chine est très importante durant le Younger Dryas : les compositions isotopiques du Sr et du Pb obtenues sur les échantillons compris entre 13.2 et 11.1ka sont expliquées par un mélange entre 10-30% de Taiwan, 90-60% de Loess et 0-10% de Yangtze. Durant la période glaciaire (>15ka), un mélange entre 10% de Yangtze, 50% de Loess et 40% de Taiwan explique les valeurs obtenues. Ces résultats confortent l'hypothèse d'une intensification de la mousson d'hiver asiatique et une réduction de l'influence du Yangtze dans le Bassin d'Okinawa durant le Younger Dryas.

Parallèlement, les compositions isotopiques en Cu et en Zn de la fraction carbonatée de ce forage diminuent significativement entre 13.2 et 11.1ka. Ce faible fractionnement des isotopes du Cu et du Zn pourrait être lié à l'intensification des vents, engendrant un mélange important entre les eaux de surface et les eaux plus profondes dans un Bassin d'Okinawa alors semi-fermé. A l'opposé, lorsque les conditions climatiques permettent le développement d'une stratification de la colonne d'eau (entre 6.9 et 1.7ka), un appauvrissement relatif des eaux de surface en isotopes légers par rapports aux isotopes lourds est observé, cet appauvrissement étant lié à l'incorporation préférentielle de ces isotopes légers dans les réactions biochimiques.

Ainsi, l'hypothèse que le Cu et le Zn puissent être utilisés comme traceurs des variations climatiques est confortée par nos observations. Cette étude préliminaire repose sur l'analyse de 15 échantillons, repartis sur les derniers 35ka. Une meilleure résolution est désormais nécessaire afin de mieux contraindre la variabilité isotopique des 3 grandes périodes distinguées dans cette étude afin d'effectuer des corrélations précises entre variations isotopiques et variations climatiques. Le forage ODP 1202D permettrait d'atteindre une résolution très fine de l'ordre de quelques dizaines d'années.

De nombreuses analyses ont été effectuées parallèlement aux analyses isotopiques, et un certain nombre de données restent encore à traiter. Les concentrations en éléments traces

(fraction silicatée et carbonatée) et en éléments majeurs (fraction totale) obtenues sur ces différents échantillons sont reportées en Annexe A et B, respectivement.

Nous avons montré, en introduction de ce chapitre, que les concentrations en éléments majeurs (fraction totale) et éléments traces (fraction carbonatée) mesurées dans ces échantillons ODP mettent également en évidence la présence de ces trois grands groupes : période glaciaire / Younger Dryas / période actuelle. Néanmoins, s'il est clair que la signature en éléments traces dans la fraction silicatée est différente pour ces trois grands groupes, les variations des concentrations en ces éléments ne sont pas toujours directement interprétables en termes de variations d'apports sédimentaires.

Prenons l'exemple des profils obtenus pour les rapports Rb/Sr et Th/U et reportés sur la Figure IV-6: les valeurs de ces rapports sont clairement plus faibles lors de la dernière période glaciaire et augmentent de façon non négligeable durant le Younger Dryas. Ces valeurs diminuent à partir de 11.8ka, et malgré de nombreux pics, elles n'atteignent jamais les valeurs maximales enregistrées lors du Younger Dryas.

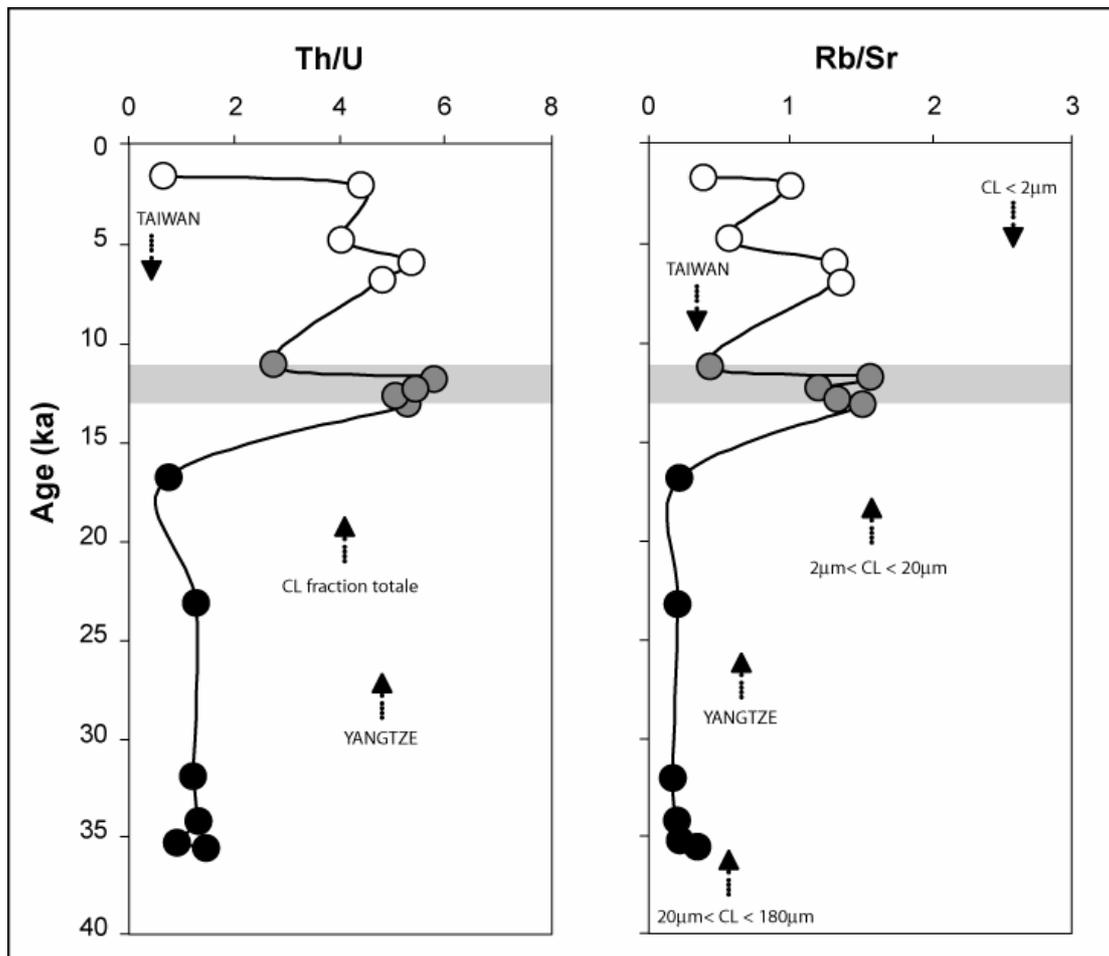
Si nous reportons sur ces figures les valeurs des différents pôles déterminés précédemment, les conclusions ne recourent pas toujours celles apportées par les rapports isotopiques du Sr et du Pb : le rapport Rb/Sr est faible lors de la dernière période glaciaire (Figure IV-6), alors que la fraction silicatée comprise entre 2 et 20 μ m des Loess de Chine présente un rapport Rb/Sr nettement plus élevé, proche de 1.6 (Asahara et al., 1999). De même pour le rapport Th/U : le rapport moyen de 4.1 mesuré dans la fraction totale des Loess de Chine (Jahn et al., 2001) est beaucoup plus proche des valeurs des échantillons récents et du Younger Dryas que des valeurs mesurées lors de la période glaciaire (Figure IV-6).

Un apport important de Loess lors de la période glaciaire (~50%) ne semble donc pas cohérent avec les résultats obtenus sur ces rapports d'éléments traces. Néanmoins, les valeurs élevées de ces rapports au Younger Dryas sont tout à fait cohérentes avec un apport loessique important. Deux hypothèses peuvent expliquer cet écart : 1- la dissolution des échantillons n'a pas été complète, et malgré les précautions prises lors de mise en solution des échantillons (c.f. Chapitre II), une perte en Sr et en Rb a eu lieu (dans des proportions différentes). Notons toutefois la grande homogénéité des valeurs obtenues ; 2- le rapport Rb/Sr de la fraction silicatée comprise entre 2 et 20 μ m des Loess de Chine n'est pas toujours représentatif du rapport Rb/Sr des Loess déposés dans le Bassin d'Okinawa.

Asahara et al. (1999) ont analysé les rapports isotopiques du Sr et le rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ de différentes fractions de Loess (inférieure à $2\mu\text{m}$, comprise entre 2 et $20\mu\text{m}$ et comprise entre 20 et $180\mu\text{m}$) et ont ainsi montré une augmentation importante du rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ avec la diminution de la taille des particules (Figure IV-6), tandis que le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ augmente plus légèrement.

Figure IV-6

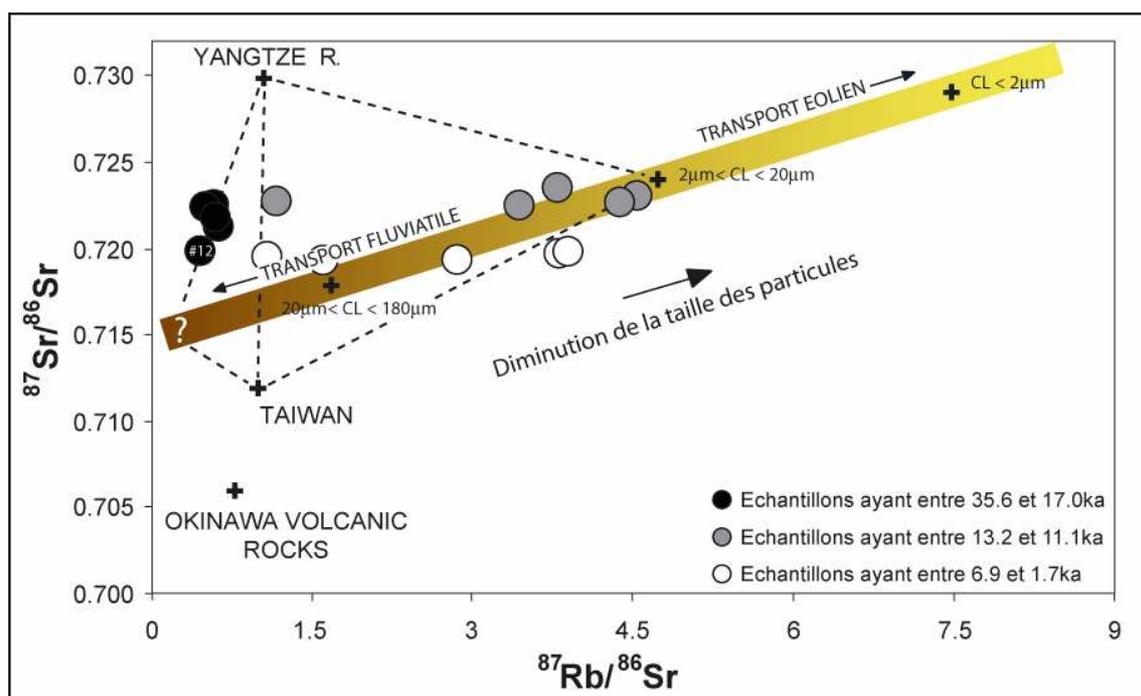
Evolution des rapports Th/U et Rb/Sr en fonction du temps dans la fraction silicatée des échantillons du site ODP 1202D. Nous avons également reporté les valeurs mesurées dans le particulaire du Yangtze (Gaillardet et al., 1999), le particulaire du Fleuve Peinan (TAIWAN) et dans la fraction silicatée inférieure à $2\mu\text{m}$, comprise entre 2 et $20\mu\text{m}$ et comprise entre 20 et $180\mu\text{m}$ des Loess de Chine (CL ; Asahara et al., 1999)



Ces auteurs expliquent ainsi les variations des rapports $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ dans des forages du Pacifique Nord par un mélange entre du matériel grossier provenant du continent asiatique et amené par les fleuves et les courants et du matériel plus fin provenant également du continent asiatique mais transporté dans la zone d'étude par les vents. Ils montrent également que les caractéristiques géochimiques et isotopiques des Loess sont bien conservées lors des phénomènes de transport. En effet, pour une fraction donnée, les échantillons de Loess, les échantillons provenant des dépôts du Huanghe ou encore les échantillons prélevés directement à la source, dans le désert de Takla Makan, présentent quasiment les mêmes valeurs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$.

Figure IV-7

Compositions isotopiques du Sr en fonction du rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ mesurés dans la fraction silicatée des échantillons du site ODP 1202D. Nous avons également reporté les valeurs mesurées dans le particulaire du Yangtze (Gaillardet et al., 1999), le particulaire du Fleuve Peinan (TAIWAN), les roches volcaniques du Bassin d'Okinawa (Chen et al., 1995) et dans la fraction silicatée inférieure à $2\mu\text{m}$, comprise entre 2 et $20\mu\text{m}$ et comprise entre 20 et $180\mu\text{m}$ des Loess de Chine (CL ; Asahara et al., 1999)



Nous avons reporté sur la Figure IV-7, sous la forme d'une bande colorée et dégradée, la droite reliant les valeurs des différentes fractions de Loess analysées par Asahara et al. (1999). L'intercepte à l'origine et l'âge de cette isochrone apparente (« error-chronne ») sont respectivement de 0.7148 et 135Ma. Notons que ce dernier est proche des âges mesurés dans les travaux récent de Chen et al. (2006) effectués sur des monazites prélevées à l'Ouest de Taiwan et provenant essentiellement du Fleuve Minjiang.

Les échantillons appartenant à la période glaciaire (#10 à #15) ont des rapports $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ très faibles, pouvant être expliqués, à l'exception de l'échantillon #12 contenant une proportion non négligeable de matériel volcanique, par un mélange entre le pôle Taiwan, le pôle Yangtze et un pôle s'alignant sur cette bande. Ce pôle correspondrait à du matériel type Loess, mais beaucoup plus grossier ($>180\mu\text{m}$). Ainsi, ce que nous avons appelé le pôle « Loess de Chine » et qui contribuerait à 50% des apports sédimentaires durant la période glaciaire pourrait correspondre à du matériel grossier provenant du continent asiatique, certainement apporté par le Fleuve Huanghe, du fait d'une plus grande proximité entre l'embouchure de ce Fleuve et le Bassin d'Okinawa lors de la dernière période glaciaire (Ren and Shi, 1986).

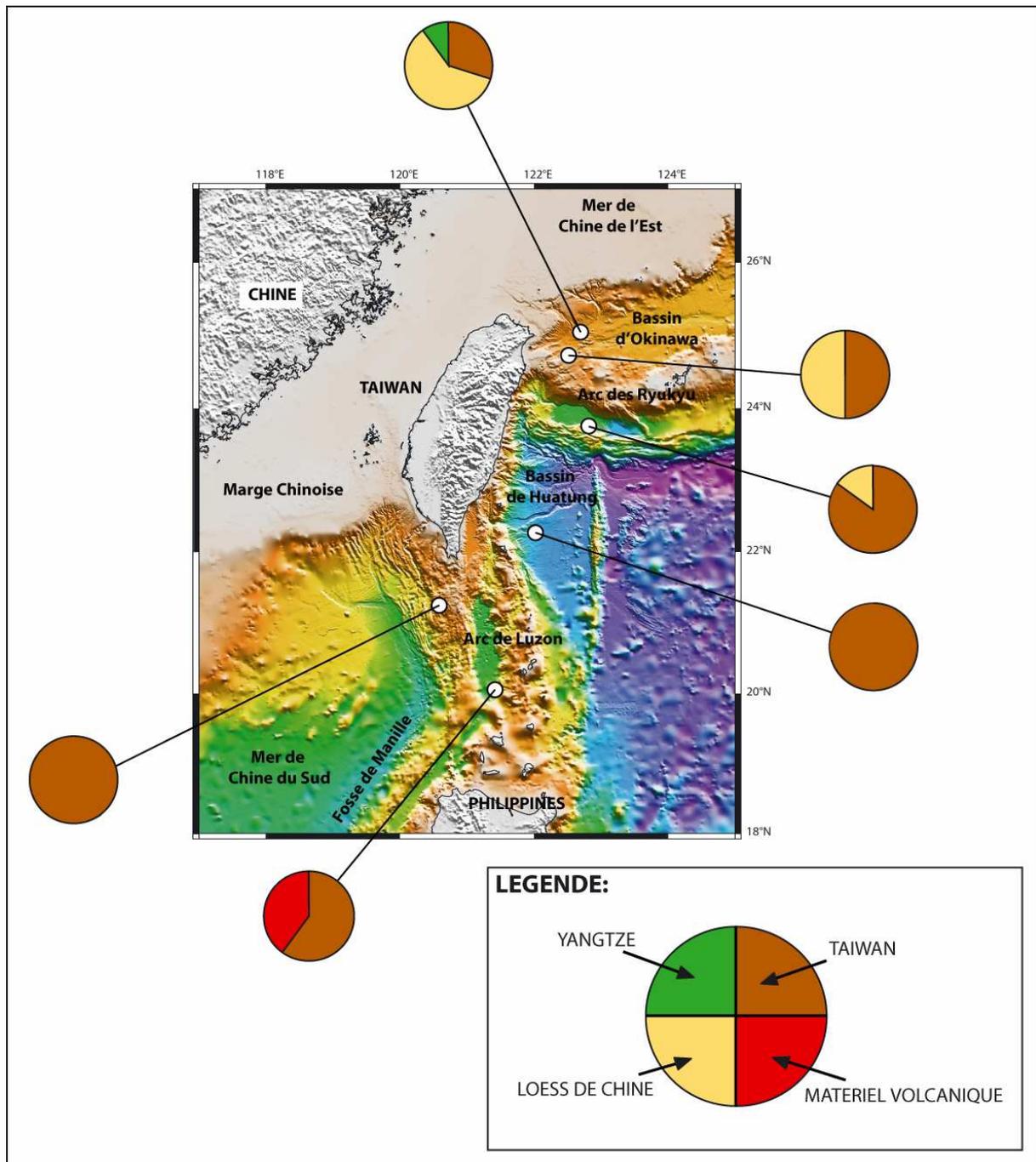
Les résultats obtenus sur les échantillons datés du Younger Dryas peuvent être expliqués par la présence d'une forte proportion de matériel fin de type Loess compris entre 2 et $20\mu\text{m}$ apporté par les vents et mélangé à du matériel provenant de Taiwan et du Yangtze (Figure IV-7). Seul l'échantillon #5 est très différent, et semble contenir une proportion beaucoup plus faible de matériel fin de type Loess. Les échantillons récents s'expliquent par une proportion plus importante de matériel provenant de Taiwan et moins de matériel amené par le Yangtze. Ces résultats sont en parfait accord avec les conclusions effectuées précédemment grâce aux isotopes du Sr et du Pb.

Ainsi, la Figure IV-7 démontre l'intérêt d'utiliser les rapports d'éléments traces qui, dans ce cas précis, nous ont permis de fournir une discussion supplémentaire en termes de variations de la taille des fractions loessiques, variations directement reliées aux phénomènes de transport de ces fractions. Une étude plus approfondie sur les résultats obtenus sur les éléments traces serait nécessaire.

- CONCLUSION ET PERSPECTIVES -

Figure C-1

Variation géographique des apports sédimentaires autour de la Chaîne de Taiwan



Nous avons effectué une étude des relations entre les variations isotopiques du Sr, du Pb et du Zn (fraction terrigène) et celles du Cu et du Zn (fraction carbonatée) de forages prélevés autour de Taiwan, de 35ka à l'actuel.

Les apports sédimentaires très importants en Mer de Chine de l'Est via les fleuves Yangtze et Huanghe, les apports atmosphériques parfois importants provenant de Chine, et le taux d'érosion très important de la Chaîne de Taiwan engendrent des taux de sédimentation qui peuvent atteindre jusqu'à 9m/ka dans les réceptacles sédimentaires situés autour de Taiwan. Ces taux de sédimentation exceptionnels sont propices aux reconstitutions à très haute résolution des phénomènes paléo océanographiques sur des forages marins, et cela dans une région fortement soumise à l'influence de la mousson asiatique. Mais avant de pouvoir discuter des variations temporelles des apports sédimentaires et des conditions environnementales, nous avons décidé de nous concentrer dans un premier temps sur les conditions actuelles en déterminant et discutant les compositions isotopiques de différents forages prélevés autour de la Chaîne. Cela nous a permis : 1- de bien identifier les différents pôles sédimentaires mis en jeu ; et 2- de discuter des compositions isotopiques du Zn dans la fraction terrigène, jusque là supposées être relativement constantes à l'échelle du globe.

Ainsi, dans la première partie de ces travaux, nous avons mesuré les rapports isotopiques du Sr et du Pb de 6 forages marins prélevés au Sud-Est, Sud, Est et Nord-Est de la Chaîne. Nous avons ensuite comparé les valeurs obtenues à celles mesurées sur des échantillons de Taiwan, et à celles reportées dans la littérature sur les Loess de Chine, le particulier du Fleuve Yangtze et l'arc de Luzon. Ainsi, du Sud vers le Nord (Figure C-1):

- Le forage prélevé à proximité de l'arc de Luzon présente une signature isotopique en accord avec un mélange entre Taiwan (60%) et l'arc de Luzon (40%).
- Les échantillons situés près de la Fosse de Manille et dans le Bassin de Huatung sont essentiellement formés de matériel provenant de Taiwan.
- Le forage situé près de la Fosse de Ryukyu présente les premiers signes isotopiques d'une contribution significative en Loess et en matériel de type Yangtze.
- Enfin, la signature isotopique en Sr et en Pb des deux forages situés dans le Bassin d'Okinawa, au Nord-Est de Taiwan, peut être expliquée par un mélange entre environ 50-60% de matériel type Taiwan, 50-30% de matériel type Loess et 0-10% de matériel type Yangtze.

Ces premiers résultats nous ont ensuite permis de discuter et d'interpréter la variabilité des compositions isotopiques en Zn de la fraction silicatée de ces mêmes forages. Ainsi, si la plupart des échantillons marins présentent une signature isotopique semblable aux données de la littérature sur le matériel terrigène, les deux forages essentiellement formés de matériel provenant de Taiwan (Sr-Pb) ont des compositions isotopiques en Zn lourdes, semblables à celles mesurées sur les roches provenant de cette Chaîne (roches sédimentaires et volcaniques, et particulière du Fleuve Peinan). Le mécanisme responsable des compositions isotopiques particulières de Taiwan n'est pas clairement identifié, mais cette étude rend compte pour la première fois de l'existence de fractionnements isotopiques en Zn élevés pour du matériel terrigène. Elle montre aussi que la signature isotopique du Zn de la source est conservée lors des processus d'érosion, de transport et de dépôt et se retrouve non seulement dans le particulaire de fleuve, mais également plus loin, dans les sédiments marins.

Nous avons alors étendu cette étude aux derniers 35ka, en nous focalisant sur une zone à fort taux de sédimentation et sur laquelle un forage ODP de plus de 400m de long est disponible: le Bassin d'Okinawa. Cette seconde partie de ce travail porte ainsi sur la caractérisation isotopique de 15 échantillons du forage ODP 1202D. Nous avons cherché à corréliser les variations des sources sédimentaires aux variations environnementales, ces dernières étant susceptibles d'être enregistrées par les isotopes du Cu et du Zn mesurés dans la fraction carbonatée.

Les isotopes du Sr et du Pb nous ont permis, en utilisant la même démarche que pour les échantillons récents des forages situés autour de Taiwan, de déterminer les variations des sources sédimentaires au cours du temps. Ainsi, nous montrons que durant la période glaciaire, représentée par les échantillons ayant entre 35.6 et 17.0ka, un mélange entre 10% de Yangtze, 50% de Loess et 40% de Taiwan explique les valeurs obtenues (Figure C-2). A partir de 13.2ka et jusqu'à 11.1ka, la contribution sédimentaire des Loess de Chine augmente de façon importante. Cette période coïncide avec celle du Younger Dryas, marquée par un refroidissement climatique majeur durant la période de déglaciation. Les compositions isotopiques du Sr et du Pb obtenues sur ces échantillons sont expliquées par un mélange entre 10-30% de Taiwan, 90-60% de Loess et 0-10% de Yangtze (Figure C-2). Ces résultats confortent ainsi l'hypothèse d'une intensification de la mousson d'hiver asiatique et d'une

réduction de l'influence du Yangtze dans le Bassin d'Okinawa durant le Younger Dryas. Ils sont complétés par l'étude du rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ qui met en évidence le caractère très fin du matériel de type Loess (fraction comprise entre 2 et 20 μm), très certainement transporté par les vents durant cette période. Les échantillons récents (de 6.9ka à 1.7ka) ont une signature isotopique en Sr et en Pb relativement constante, similaire à celle des échantillons du forage RC14-91 (Bassin d'Okinawa). Les valeurs obtenues peuvent être expliquées par un mélange entre 50% de matériel provenant de Taiwan, 50% de Loess provenant de Chine et des apports ponctuels en matériel volcanique (Figure C-2).

Figure C-2

Variation temporelle des pourcentages d'apports sédimentaires de chaque pôle dans le Sud-Ouest du Bassin d'Okinawa

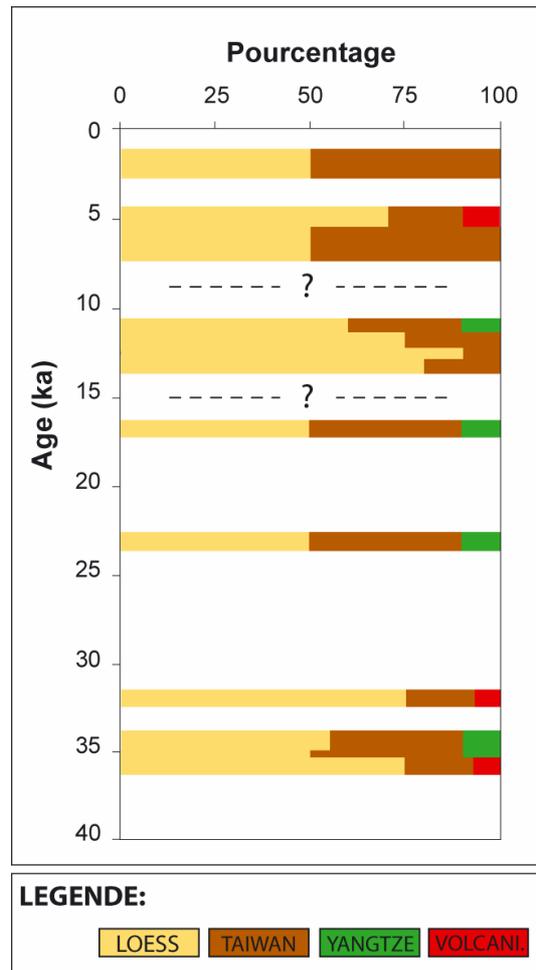
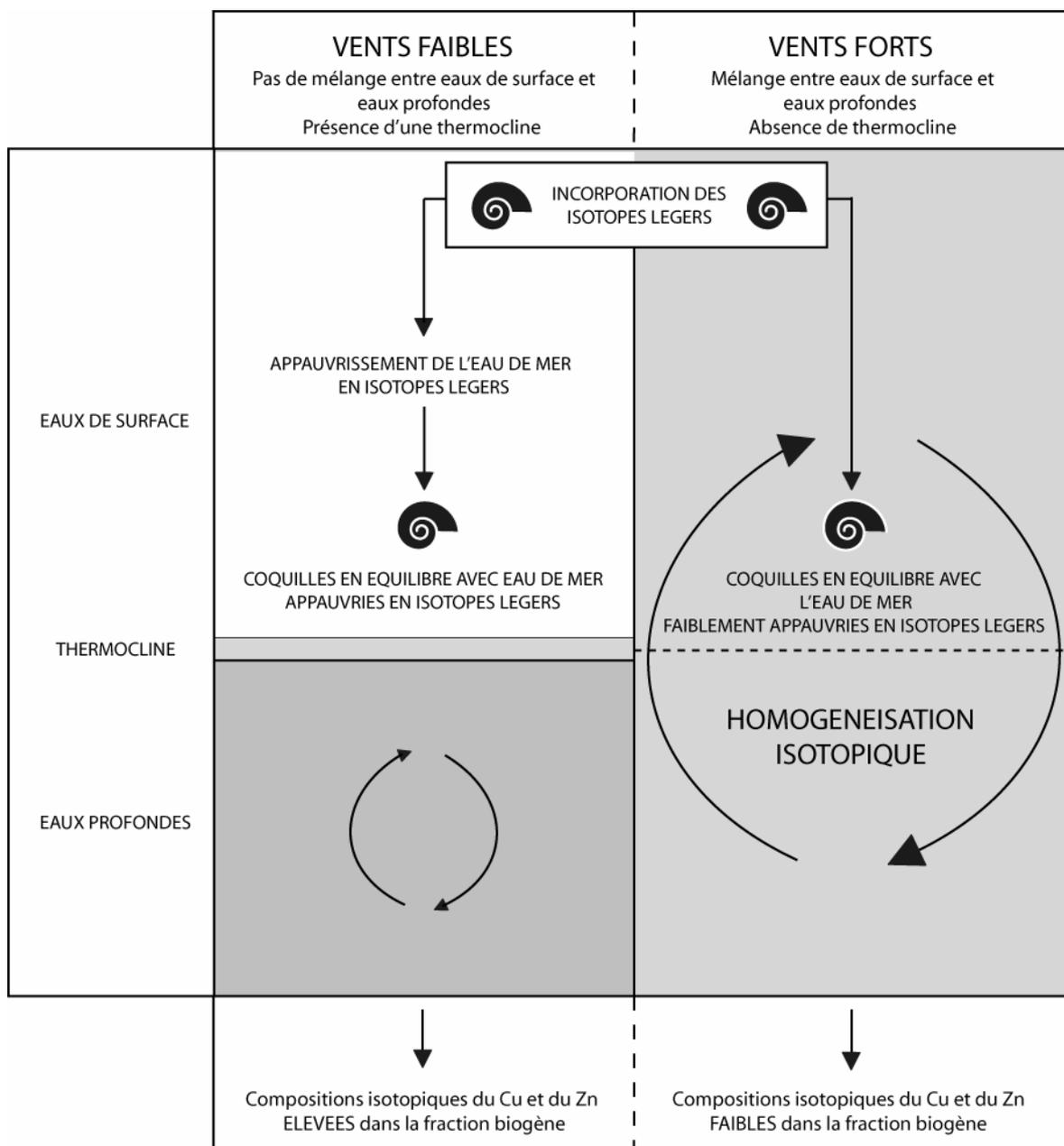


Figure C-3

Mécanisme d'appauvrissement relatif en isotopes légers du Cu et du Zn des eaux de surface par l'activité biologique dû à la présence d'une stratification de la colonne d'eau

(Figure inspirée de Pichat, 2001)



Les résultats obtenus sur le rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ mettent en évidence une différence notable entre le pôle Loess « Glaciaire » et le pôle Loess « Younger Dryas - Actuel » : ce dernier serait essentiellement constitué de matériel ayant entre 2 et 20 μm , tandis que lors de la période glaciaire, les apports lœssiques seraient beaucoup plus grossiers (>180 μm), ce qui exclue leur transport par les vents et favorise l'hypothèse d'un apport par l'intermédiaire du Fleuve Huanghe. Il serait intéressant de compléter cette étude avec des analyses granulométriques précises sur les sédiments marins afin de confirmer qu'il existe bien des variations temporelles de la taille de la fraction type Loess dans ces échantillons.

Une intensification de la mousson d'hiver semble ainsi engendrer un apport sédimentaire important de type Loess dans le Bassin d'Okinawa. Qu'en est-il des variations des conditions environnementales ? Cette intensification de la mousson d'hiver a-t-elle influencée la productivité biologique et si oui, pourquoi ?

Nous avons voulu tenter de répondre à cette question en utilisant de nouveaux traceurs très prometteurs que sont les isotopes du Cu et du Zn. En effet, les premiers travaux effectués sur les isotopes du Zn ont montré que les rapports isotopiques de cet élément dans la fraction carbonatée de sédiments du Pacifique Equatorial sont liés à l'existence, ou non, d'un isolement saisonnier de la couche d'eau superficielle où a lieu le développement biologique (Pichat, 2001). Nous avons donc mesuré les rapports isotopiques en Cu et en Zn dans la fraction carbonatée des échantillons du forage ODP 1202D, en postulant que cette fraction contenait essentiellement des tests d'organismes marins et une minorité de carbonates d'origine terrigène. Ainsi, nous montrons l'existence de variations isotopiques importantes de ces éléments depuis 35ka dans le Bassin d'Okinawa. De plus, les trois périodes majeures déterminées grâce aux isotopes du Sr et du Pb (glaciaire, Younger Dryas, actuel) sont également mises en évidence par les compositions isotopiques du Cu et du Zn. Ces rapports isotopiques diminuent significativement entre 13.2 et 11.1ka pour atteindre des valeurs non ou peu fractionnées par rapport à la valeur moyenne de la croûte continentale. Ce faible fractionnement des isotopes du Cu et du Zn pourrait être lié à l'intensification des vents, engendrant un mélange important entre les eaux de surface et les eaux plus profondes (Figure C-3) dans un Bassin d'Okinawa alors semi-fermé. A l'opposé, lorsque les conditions climatiques permettent le développement d'une stratification de la colonne d'eau (entre 6.9 et

1.7ka), un appauvrissement relatif des eaux de surface en isotopes légers par rapport aux isotopes lourds est observé, cet appauvrissement étant lié à l'incorporation préférentielle des isotopes légers dans les réactions biochimiques (Figure C-3) : d'importants fractionnements isotopiques sont alors enregistrés dans la fraction carbonatée des sédiments marins.

L'hypothèse que le Cu et le Zn puissent être utilisés comme traceurs des variations climatiques est supportée par nos observations. L'incorporation préférentielle des isotopes légers par les organismes (Fogel and Cifuentes, 1993; Hübner, 1986) est ainsi à l'origine d'un fractionnement isotopique. Si nous raisonnons dans le cas d'un système isolé, ce processus est assimilable à une distillation de Rayleigh. En partant des compositions isotopiques mesurées dans la fraction carbonatée des échantillons et en postulant que ces valeurs sont représentatives de celles de la fraction biogénique au moment de la mort des organismes qui constituent cette fraction, un simple calcul peut nous permettre d'estimer les quantités de Cu et de Zn incorporées dans ceux-ci :

Soit f la fraction restante de Cu et de Zn dans l'eau de mer (f varie de 1 à 0 lorsque la totalité du Cu et du Zn disponibles a été consommée par les organismes) et δ_0 la composition isotopique en Cu et en Zn initiale. Nous pouvons alors décrire l'évolution du rapport isotopique de l'eau de mer et de la fraction biogénique par la relation $\delta/\delta_0=f^{(\alpha-1)}$, α représentant le coefficient de fractionnement. Pichat et al. (2003) suggèrent que ce coefficient de fractionnement est relativement faible (<0.1‰). Toutefois les travaux récents effectués en laboratoire par Vance et al. (2005), en utilisant le EDTA (Ethylene-Diammine-TetraAcetate) comme analogue complexant, montrent que les fractionnements peuvent atteindre 0.4‰.

Nous avons donc utilisé, pour le Zinc :

- Une valeur de 0.10‰ (Bermin et al., 2006) pour le $\delta_{0(\text{eau de mer})}$
- Les deux valeurs extrêmes : 0.9999 (Pichat et al., 2003) et 0.9996 (Vance et al., 2005) pour le coefficient de fractionnement α

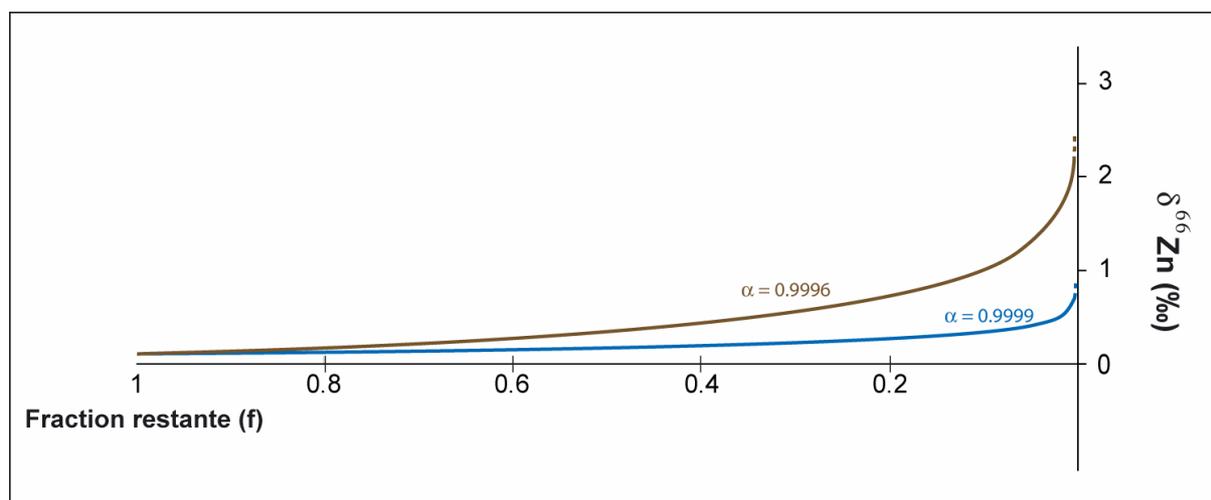
Nous appliquons alors les relations : $\delta_{\text{eau de mer}} = ((\delta_{0(\text{eau de mer})}+1000) * f^{(\alpha-1)})-1000$

$$\delta_{\text{fraction biogénique}} = ((\delta_{0(\text{fraction biogénique})}+1000) * f^{(\alpha-1)})-1000$$

Nous avons reporté, sur la Figure C-4, les courbes représentant l'évolution de la composition isotopique du Zn dans la fraction biogénique en fonction de f , pour un coefficient de fractionnement égal à 0.9999 et à 0.9996. Compte tenu du faible coefficient de fractionnement existant entre l'eau de mer et la fraction biogénique, les courbes $\delta_{\text{eau de mer}}$ et $\delta_{\text{fraction biogénique}}$ en fonction de f sont très proches à l'échelle de cette figure.

Figure C-4

Evolution de la composition isotopique du Zn dans l'eau de mer en fonction du facteur de fractionnement f . Courbe bleue : $\alpha = 0.9999$; courbe marron : $\alpha = 0.9996$



Ainsi, si nous estimons que le milieu est resté isolé, le fractionnement isotopique en Zn mesuré dans la fraction carbonatée de l'échantillon #0 du site ODP 1202D (0.28‰) s'explique par une incorporation entre 40 à 80%, par les organismes marins, de la quantité de Zn disponible (Figure C-4).

Pour le Cuivre, cette méthode est plus difficile à appliquer car elle nécessite de connaître la valeur actuelle de l'eau de mer. Or aucune donnée n'est disponible, et les compositions isotopiques en Cu des roches de la croûte continentale sont très variables au même titre que le Cu des différents gisements, susceptible de se retrouver notamment sous la forme de Cu anthropique. Si nous faisons l'hypothèse que la composition isotopique du Cu de

l'eau de mer est proche de la valeur 0‰ qui correspond à la valeur moyenne mesurée sur les basaltes (Ben Othman et al., 2005; Maréchal, 1998), alors l'évolution des compositions isotopiques du Cu en fonction du facteur de fractionnement f serait quasiment similaire à celle du Zn.

Nous pouvons alors nous interroger sur la différence notable des compositions isotopiques du Cu (0.69‰) et du Zn (0.28‰) de l'échantillon récent du forage ODP 1202D. Cette différence pourrait s'expliquer : 1- par une incorporation d'une quantité différente de Cu et de Zn par les organismes: dans le cas d'un coefficient de fractionnement égal à 0.9996, plus de 99% de la quantité disponible de Cu aurait été consommée contre 80% pour le Zn ; 2- par un apport anthropique en Zn qui diminuerait la composition isotopique de l'eau de mer, le Zn d'origine anthropique ayant une composition isotopique faible, et proche de celle du matériel terrigène (Ben Othman et al., 2001; Maréchal, 1998). Cette dernière hypothèse n'est pas à exclure, en particulier si nous tenons compte de l'augmentation importante des apports anthropiques atmosphériques enregistrés à la surface du globe depuis l'apparition des civilisations chinoises (e.g., Boutron et al., 1994; Hong et al., 1996). Cette contamination anthropique vers les temps récents a-t-elle pu influencer également les valeurs du $\delta^{65}\text{Cu}$? C'est une question à laquelle il est difficile de répondre compte tenu de la variabilité de la signature isotopique du Cu anthropique. En effet, la grande dispersion des valeurs mesurées dans les gisements de Cu ne permet pas une telle caractérisation (Maréchal, 1998).

Déterminer les variations des sources de sédiments grâce aux isotopes du Sr et du Pb puis corréliser ces dernières aux variations isotopiques du Cu et du Zn n'est pas chose facile. Cela nécessite, d'une part, de bien identifier les compositions isotopiques des différentes sources sédimentaires potentielles, tout en sachant que leur signature a pu varier dans le temps. D'autre part, cela implique une bonne maîtrise du comportement des nouveaux isotopes stables que sont le Cu et le Zn. De nombreuses analyses ont été effectuées dans cette étude et certaines n'ont pas pu être exploitées pleinement. Les résultats obtenus sur les éléments traces et majeurs ont été, par faute de temps, peu utilisés.

Cette étude nécessiterait ainsi d'être complétée par de nouvelles analyses afin d'éclaircir certains points :

- Le premier point critiquable concerne la représentativité isotopique des différents pôles utilisés dans cette étude. Ce aspect a été abordé en conclusion du Chapitre III, et il

semble indispensable de mieux contraindre isotopiquement ces sources avant de pouvoir discuter de façon plus précise des variations, dans l'espace et dans le temps, des proportions de ces apports. Une façon de résoudre ce problème serait d'effectuer des prélèvements du particulaire des fleuves Yangtze, Huanghe et Lanyang, pôles importants dans cette région. De plus, une étude couplée avec les compositions isotopiques du Néodyme pourrait permettre de mieux préciser les caractéristiques isotopiques des différents pôles utilisés dans cette étude et ainsi d'affiner les courbes de mélange.

- Les compositions isotopiques du Cu et du Zn montrent des variations importantes que nous avons décidé de discuter en termes de variations des conditions de productivité biologique. Néanmoins, de nombreuses questions se posent, dont notamment la nature exacte des carbonates analysés. Il reste à confirmer que cette fraction carbonatée peut effectivement être assimilée à la fraction biogénique, et qu'elle n'est pas influencée par un message terrigène plus ou moins important. Il serait désormais intéressant d'effectuer des analyses isotopiques directement sur les coquilles de foraminifères. Pichat (2001) estime à 0.14ng la quantité moyenne de Zn présente dans le squelette d'un foraminifère. Sur la MC-ICP-MS Nu 500, il serait nécessaire de récupérer environ une centaine de coquilles pour pouvoir espérer effectuer une seule analyse. Mais l'avènement de MC-ICP-MS dernière génération (dont notamment le Nu 1700) permet d'envisager des mesures sur des quantités en Cu et Zn beaucoup plus faibles, de l'ordre de 1 à 5ng. Le premier modèle a été installé à Zurich en Mars 2002 (ETHZ) et courant 2007, l'ENS de Lyon sera équipée de cet instrument. Sur un tel instrument, des analyses effectuées directement sur des coquilles de foraminifères seraient alors envisageables.

- Enfin, les importantes variations isotopiques observées durant les derniers 35ka dans le forage ODP 1202D suscitent évidemment l'envie d'affiner les profils proposés, en augmentant considérablement le pas d'échantillonnage. Une meilleure résolution est désormais indispensable afin de pouvoir mieux contraindre la rapidité des différentes transitions enregistrées dans ce forage, et ce afin d'effectuer des corrélations beaucoup plus précises entre variations isotopiques et variations climatiques. Le forage ODP 1202D, long de 400m, permettrait d'atteindre des résolutions de l'ordre de quelques dizaines d'années.

- BIBLIOGRAPHIE -

- Ahagon, N., Tanaka, Y., Ujiie, H. (1993). Florisphaera profunda, a possible nanoplankton indicator of late quaternary changes in sea-water turbidity at the northwestern margin of the Pacific. *Marine Micropaleontology* **22**, 255-273.
- Albarède, F. (2004). The stable isotope geochemistry of Copper and Zinc. In: Johnson, C. M., Beard, B. L., Albarède, F. (Eds.), *Geochemistry of Non-traditional Stable Isotopes*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 409-427.
- Alexander, C.R., DeMaster, D.J., Nittrouer, C.A. (1991). Sediment accumulation in a modern epicontinental-shelf setting: The Yellow Sea. *Marine Geology* **98** (1), 51-72.
- Allègre, C.J., Dupré, B., Nègre, P., Gaillardet, J. (1996). Sr-Nd-Pb isotope systematics in Amazon and Congo River systems: Constraints about erosion processes. *Chemical Geology* **131**, 93-112.
- Alley, R.B., MacAyeal, D.R. (1994). Mechanism for entrainment of Heinrich debris in ice sheets. *Paleoceanography* **9**, 503-511.
- An, Z., Kukla, G.J., Porter, S.C., Xiao, J. (1991a). Magnetic susceptibility evidence of monsoon variation on the Loess Plateau of central China during the last 130,000 years. *Quaternary Research* **36**, 29-36.
- An, Z., Wu, X., Wang, P., Wang, S., Dong, G., Sun, X., Zhang, D., Lu, Y., Zheng, S., Zhao, S. (1991b). Changes in the monsoon and associated environmental changes in China since the last interglacial. In: Liu, T. (Ed.), *Loess, Environment and Global Change*. Science Press, Beijing, 1-29.
- An, Z.S., Kukla, G., Porter, S.C., Xiao, J.L. (1991c). Late Quaternary dust flow on the Chinese Loess Plateau. *Catena* **18**, 125-132.
- Anderson, D.J., Ravelo, A.C. (1997). Tropical Pacific ocean thermocline depth reconstructions for the last glacial maximum. *Paleoceanography* **12**, 395-413.
- Anderson, R.F., Bacon, M.P., Brewer, P.G. (1983). Removal of ^{230}Th and ^{231}Pa from the open ocean. *Earth and Planetary Science Letters* **62**, 7-23.
- Angelier, J., Barrier, E., Chu, H.T. (1986). Plate collision and paleostress trajectories in a fold-thrust belt: the foothills of Taiwan. *Tectonophysics* **125** (1-3), 161-178.

- Angelier, J., Bergerat, F., Chu, H.T., Juang, W.S., Lu, C.Y. (1990). Paleostress Analysis as a Key to Margin Extension: The Penghu Island, South China Sea. *Tectonophysics* **183**, 161-176.
- Archer, C., Vance, D. (2004). Mass discrimination correction in multiple-collector plasma source mass spectrometry: an example using Cu and Zn isotopes. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **19** (5), 656-665.
- Asahara, Y., Tanaka, T., Kamioka, H., Nishimura, A. (1995). Asian continental nature of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in north central Pacific sediments. *Earth and Planetary Science Letters* **133**, 105-116.
- Asahara, Y., Tanaka, T., Kamioka, H., Nishimura, A., Yamazaki, T. (1999). Provenance of the north Pacific sediments and process of source material transport as derived from Rb-Sr isotopic systematics. *Chemical Geology* **158**, 271-291.
- Asmeron, Y., Jacobsen, S.B. (1993). The Pb isotopic evolution of the Earth: Inferences from river water suspended loads. *Earth and Planetary Science Letters* **115**, 245-256.
- Atkinson, T.C., Briffa, K.R., Coope, G.R. (1987). Seasonal temperatures in Britain during the past 22.000 years, reconstructed using beetle remains. *Nature* **325**, 587-592.
- Bacon, M.P. (1984). Glacial to interglacial changes in carbonate and clay sedimentation in the Atlantic ocean estimated from ^{230}Th measurements. *Isotope Geoscience* **2**, 97-111.
- Bard, E., Hamelin, B., Fairbanks, R.G. (1990). U-Th ages obtained by mass spectrometry in corals from Barbados : sea level during the past 130000 years. *Nature* **346**, 456-458.
- Beardsley, R., Yu, H., Cannon, G. (1985). Discharge of the Changjiang into East China sea. *Continental shelf research* **4** (1-2), 57-76.
- Bellon, H., Yumul, G.P. (2000). Mio-Pliocene magmatism in the Baguio Mining District (Luzon, Philippines): age clues to its geodynamic setting. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Serie II Sciences de la Terre* **331** (4), 295-302.
- Belshaw, N.S., Freedman, P.A., O'Nions, R.K., Frank, M., Guo, Y. (1998). A new variable dispersion double-focusing plasma mass spectrometer with performance illustrated for Pb isotopes. *International Journal of Mass Spectrometry* **181**, 51-58.

- Ben Othman, D., Luck, J.M., Arndt, N.T., Bodinier, J.L., Albarède, F. (2005). Cu-Zn isotopic variations in Precambrian and present-day mantle. *EUG joint Assembly, Vienna, Austria*.
- Ben Othman, D., Luck, J.M., Grousset, F.E., Rousseau, D.D., Albarède, F. (2001). Cu, Zn (and Pb) isotopes in Aerosols and Loesses. *EUG joint Assembly, Strasbourg, France*.
- Bentahila, Y., Ben Othman, D., Luck, J.M. (2006). Strontium, Lead and Zinc isotopes in marine cores as tracers of sediments provenance: a case study around Taiwan orogen. *Chemical Geology* (Submitted).
- Bermin, J., Vance, D., Archer, C., Statham, P.J. (2006). The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater. *Chemical Geology* **226** (3-4), 280-297.
- Biq, C. (1972). Dual trench structures in the Taiwan-Luzon region. *Proceeding of the Geological Society of China* **15**, 65-75.
- Birck, J.L. (1986). Precision K-Rb-Sr isotopic analysis; application to Rb-Sr chronology. *Chemical Geology* **56** (1-2), 73-83.
- Biscaye, P.E. (1974). Deep sea sedimentation. *Environmental Health Perspectives* **9**, 177-178.
- Björck, S., Möller, P. (1987). Late Weichselian environmental history in southeastern Sweden during the deglaciation of the Scandinavian ice sheet. *Quaternary Research* **28**, 1-37.
- Blank, M., Leinen, M., Prospero, J.M. (1985). Major Asian aeolian inputs indicated by the mineralogy of aerosols and sediments in the western North Pacific. *Nature* **314**, 84-86.
- Bond, G., Broecker, W., Johnson, S., McManus, J., Labeyrie, L., Louzel, J., Bonani, G. (1993). Correlations between climate records from North Atlantic sediments and Greenland ice. *Nature* **365**, 143-147.
- Bond, G., Heinrich, H., Broecker, W., Labeyrie, L., McManus, J., Johnson, A., Huon, S., Jantschik, R., Clasen, S., Tedesco, K., Klas, M., Bonani, G., Ivy, S. (1992). Evidence for massive discharges of icebergs into the North Atlantic ocean during the last glacial period. *Nature* **360**, 245-249.

- Boulay, S. (2003). Enregistrements sédimentaires des variations de la mousson sud-est asiatique au cours des deux derniers millions d'années. Approche sédimentologique, minéralogique et géochimique des sédiments profonds de mer de Chine du Sud. Université de Paris XI Orsay, France, 216 pp.
- Boulay, S., Colin, C., Trentesaux, A., Franck, N., Liu, Z. (2005). Sediment sources and East Asian monsoon intensity over the last 450 ky. Mineralogical and geochemical investigations on South China Sea sediments. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **228** (3-4), 260-277.
- Boutron, C.F., Candelone, J.P., Hong, S. (1994). Past and recent changes in the large-scale tropospheric cycles of lead and other heavy metals as documented in Antarctic and Greenland snow and ice: A review. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58** (15), 3217-3225.
- Bowin, C., Lu, R.S., Lee, C.S., Schouten, H. (1978). Plate convergence and accretion in Taiwan-Luzon region. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **62**, 1643-1672.
- Boyle, E.A. (1994). A comparison of carbon isotopes and cadmium in the modern and glacial maximum ocean: Can we account for the discrepancies? In: Zahn, R., Pedersen, T. F., Kaminski, M. A., Labeyrie, L. (Eds.), *Carbon Cycling in the Glacial Ocean: Constraints on the Ocean's Role in Global Change*. Springer, Berlin, 167-193.
- Boyle, E.A., Keigwin, L.D. (1987). North Atlantic circulation during the last 20 000 years linked to high-latitude surface temperature. *Nature* **330**, 35-40.
- Broecker, W., Bond, G., Klas, M., Clark, E., McManus, J. (1992). Confirmation of Heinrichs finding in ODP core 609 from the northern Atlantic. *Climate Dynamics* **6**, 265-273.
- Broecker, W.S., Andree, M., Wolfli, W., Oeschger, H., Bonani, G., Kennett, J., Peter, D. (1988). The chronology of the last deglaciation: implications to the cause of the Younger Dryas event. *Paleoceanography* **3** (1), 1-19.
- Bruland, K.W. (1980). Oceanographic distributions of Cd, Zn, Cu, and Ni in the North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters* **47**, 176-198.
- Burnett, D.S., Wasserburg, G.J. (1967). ^{87}Rb - ^{87}Sr ages of silicate inclusions in iron meteorites. *Earth and Planetary Science Letters* **2**, 397-408.

- Cang, S., Li, T., Dong, T. (1997). The review of sea level changes of Yellow Sea. *Yellow Sea Research* **7**, 83-90.
- Carey, A.E., Nezat, C.A., Lyons, W.B., Kao, S.J., Hicks, D.M., Owen, J.S. (2002). Trace metal fluxes to the ocean: The importance of high-standing oceanic islands. *Geophysical Research Letters* **29** (23), 14.1-14.4.
- Chai, B.H.T. (1972). Structure and tectonic evolution of Taiwan. *American Journal of Science* **272**, 389-422.
- Chang, S.L., Hsiao, P.T., Yuan, J., Chi, W.R. (1983). The neogene series, tectonics evolution and petroleum potentialities of Southern Taiwan. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 577-587.
- Chang, T.Y., Cotton, F., Angelier, J., Shin, T.C. (2001). Pics d'accélération du mouvement sismique observés lors du séisme de Chichi à Taiwan : application à l'estimation de l'aléa sismique. *Comptes rendus de l'Académie des sciences - Séries IIA* **333** (1), 45-55.
- Chang, Y.P., Wu, S.M., Wei, K.Y., Murayama, M., Kawahata, H., Chen, M.T. (2005). Foraminiferal Oxygen Isotope Stratigraphy and High-Resolution Organic Carbon, Carbonate Records from the Okinawa Trough (IMAGES MD012404 and ODP Site 1202). *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences* **16** (1), 57-73.
- Chen, C.H. (1989). A preliminary study of the fossil Dinoflagellates from the Tananao Schist, Taiwan. Institute of Oceanography, NTU, Taiwan, 89 pp.
- Chen, C.H., Jahn, B.M., Lee, T., Chen, C.H., Cornichet, J. (1990a). Sm-Nd isotopic geochemistry of sediments from Taiwan and implications for the tectonic evolution of southeast China. *Chemical Geology* **88**, 317-332.
- Chen, C.H., Lee, T. (1990). A Nd-Sr isotopic study on river sediments of Taiwan. *Proceeding of the Geological Society of China* **33** (4), 339-350.
- Chen, C.H., Lee, T., Shieh, Y.N., Chen, C.H., Hsu, W.Y. (1995). Magmatism at the onset of back-arc basin spreading in the Okinawa Trough. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **69** (3-4), 313-322.

- Chen, C.H., Lu, H.Y., Lin, W., Lee, C.Y. (2006). Thermal event records in SE China coastal areas: Constraints from Monazite Ages of Beach Sands from two sides of the Taiwan Strait. *Chemical Geology* **231** (1-2), 118-134.
- Chen, C.H., Shieh, Y.T., Lee, T., Chen, C.H., Mertzman, S.A. (1990b). Nd-Sr-O isotopic evidence for source contamination and an unusual mantle component under Luzon Arc. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 2473-2483.
- Chen, C.T.A. (1998). The Kuroshio intermediate water is the major source of nutrients on the East China Sea continental shelf. *Oceanologica Acta* **21**, 713-716.
- Chen, F.H., Chen, F.H., Shi, Q., Wang, J.M. (1999). Environmental changes documented by sedimentation of Lake Yiema in arid China since the late Glaciation. *Journal of Paleolimnology* **22** (2), 159-169.
- Chen, M.P., Lo, S.C., Lin, K.L. (1992). Composition and texture of surface sediment indicating the depositional environments off northeast Taiwan. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences* **3**, 395-418.
- Chen, P.Y. (1978). Minerals in bottom sediments of the South China Sea. *Geological Society of America Bulletin* **89**, 211-222.
- Chen, Z., Song, B., Wang, Z., Cai, Y. (2000). Late quaternary evolution of the sub aqueous Yangtze Delta, China : sedimentation, stratigraphy, palynology and deformation. *Marine geology* **162**, 423-441.
- Chin, Y.S. (1979). A study on sediment and mineral composition of the seafloor of the East China Sea. *Oceanic Selections* **2**, 130-137.
- Chu, C., Chung, S., Shinjo, R., Wang, S., Chen, C. (2004). Generation of high-Mg andesites in the Kueishantao volcano, the southernmost part of the Okinawa Trough. *AGU Fall Meeting, San Francisco*.
- Chung, S.L., Sun, S.S. (1992). A new genetic model for the East Taiwan Ophiolite and its implications for Dupal domains in the Northern Hemisphere. *Earth and Planetary Science Letters* **109** (1-2), 133-145.

- Chung, Y., Chang, W.C. (1995). ^{210}Pb fluxes and sedimentation rates on the lower continental slope between Taiwan and the South Okinawa Trough. *Continental Shelf Research* **15**, 149-164.
- Chung, Y., Chang, W.C. (1996). Uranium and thorium isotopes in marine sediments off northeastern Taiwan. *Marine Geology* **133** (1-2), 89-102.
- Croudace, I.W. (1980). A possible error source in silicate wet-chemistry caused by insoluble fluorides. *Chemical Geology* **31**, 153-155.
- Dadson, S.J., Hovius, N., Chen, H., Dade, W.B., Hsieh, M.L., Willett, S.D., Hu, J.C., Horng, M.J., Chen, M.C., Stark, C.P., Lague, D., Lin, J.C. (2003). Links between erosion, runoff variability and seismicity in the Taiwan orogen. *Nature* **426**, 648-651.
- Dasch, E.J. (1969). Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments and sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **33**, 1521-1552.
- Defant, M.J., Maury, R.C., Joron, J.L., Feigenson, M.D., Leterrier, J., Bellon, H., Jacques, D., Richard, M. (1990). The geochemistry and tectonic setting of the northern section of the Luzon arc (the Philippines and Taiwan). *Tectonophysics* **183**, 187-205.
- Demaster, D., McKee, B., Nittouer, C., Jianghu, Q., Guodong, C. (1985). Rates of sediment accumulation and particle reworking based on radiochemical measurements from continental shelf deposits in the East China Sea. *Continental Shelf Research* **4**, 143-158.
- DeMets, C., Gordon, R.G., Argus, D.F., Stein, S. (1990). Current plate motions. *Geophysical Journal International* **101**, 425-478.
- Dezileau, L. (2000). Reconstitution de la paléoproduktivité du secteur Indien de l'océan Austral au cours du Quaternaire récent: approche radiochimique U-Th. Université Paris VI Pierre et Marie Curie, France, 320 pp.
- 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 (Part I, Oceanographic Research Papers)* **47**, 1899-1936.
- Dia, A.N., Cohen, A.S., O'Nions, R.K., Shakelton, N.J. (1992). Seawater Sr isotope variation over the past 300ka and influence of global climate cycles. *Nature* **356**, 786-788.

- Ding, Z.L., Xiong, S.F., Sun, J.M., Yang, S.L., Gu, Z.Y., Liu, T.S. (1999). Pedostratigraphy and paleomagnetism of a 7,0 Ma eolian loess-red clay sequence at Lingtai, Loess Plateau, north-central China and the implications for paleomonsoon evolution. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **152**, 49-66.
- Dorsey, R.J. (1992). Collapse of the Luzon volcanic arc during onset of arc-continent collision evidence from a Miocene-Pliocene unconformity, Eastern Taiwan. *Tectonics* **11** (2), 177-191.
- Duplessy, J.C., Delibries, G., Turon, J.L., Pujol, C., Duprat, J. (1981). Deglacial warming of the northeastern Atlantic Ocean: correlation with the paleo-climatic evolution of the European continent. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **35**, 121-144.
- Erel, Y., Veron, A., Halicz, L. (1997). Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotope ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 4498-4505.
- Fairbanks, R.G. (1989). A 17,000-year glacio-eustatic sea level record: Influence of glacial melting rates on the Younger Dryas event and deep-ocean circulation. *Nature* **342**, 637-642.
- Firestone, R.B., Shirley, V.S., Baglin, C.M., Chu, S.Y.F., Zipkin, J. (1999). Table of Isotopes, 8th Edition, John Wiley and Sons, New York.
- Flower, B.P., Kennett, J.P. (1990). The Younger Dryas cool episode in the Gulf of Mexico. *Paleoceanography* **5**, 949-961.
- Flower, M.F.J., Russo, R.M., Tamaki, K., Hoang, N. (2001). Mantle contamination and the Izu-Bonin-Mariana (IBM) "high-tide mark"; evidence for mantle extrusion caused by Tethyan closure. *Tectonophysics* **333** (1-2), 9-34.
- Fogel, M.L., Cifuentes, L.A. (1993). Isotope fractionation during primary production. In: Engel, M. H., Macko, S. A. (Eds.), *Organic Geochemistry*. Plenum Press, New York, 73-98.
- Font, Y., Lallemand, S., Angelier, J. (1999). Etude de la transition entre l'orogène actif de Taiwan et la subduction des Ryukyu - Apport de la sismicité. *Bulletin de la Société Géologique de France* **170** (3), 271-283.

- Fourcade, S., Maury, R.C., Defant, M.J., McDermott, F. (1994). Mantle metasomatic enrichment versus arc crust contamination in the Philippines; oxygen isotope study of Batan ultramafic nodules and northern Luzon Arc lavas. *Chemical Geology* **114** (3-4), 199-215.
- France-Lanord, C., Michard, A., Bouquillon, A., Tiercelin, J.J. (1990). Isotopic chemistry and sedimentology of the Bengal fan sediments: The denudation of the Himalaya. *Chemical Geology* **84** (1-4), 368-370.
- Francois, R., Bacon, M.P., Altabet, M.A., Labeyrie, L.D. (1993). Glacial/interglacial changes in sediment rain rate in the SW Indian sector of Subantarctic waters as recorded by ^{230}Th , ^{231}Pa , U, and $\delta^{15}\text{N}$. *Paleoceanography* **8** (5), 611-629.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J. (1999). Geochemistry of large river suspended sediments: Silicates weathering or recycling tracer? *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63** (23-24), 4037-4051.
- Gaillardet, J., Métivier, F., Lemarchand, D., Dupré, B., Allègre, C.J., Li, W., Zhao, J. (2003). Geochemistry of the suspended sediments of circum-Himalayan Rivers and weathering budgets over the last 50 Myrs. *EGS-AGU-EUG joint Assembly, Nice, France*.
- Gallet, S., Jahn, B.M., Torii, M. (1996). Geochemical characterization of the Luochuan loess-Paleosol sequence, China, and paleoclimatic implications. *Chemical Geology* **133** (1-4), 67-88.
- Gao, Y., Arimoto, R., Duce, R.A., Lee, D.S., Zhou, M.Y. (1992). Input of Atmospheric Trace Elements and Mineral Matter to the Yellow Sea during the spring of a Low-Dust Year. *Journal of Geophysical Research* **97**, 3767-3777.
- Gélabert, A., Pokrovsky, O.S., Viers, J., Schott, J., Boudou, A., Feurtet-Mazel, A. (2006). Interaction between Zinc and freshwater and marine diatom species: Surface complexation and Zn isotope fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70** (4), 839-857.
- Godfrey, L.V. (2002). Temporal changes in the lead isotopic composition of red clays: comparison with ferromanganese crust records. *Chemical Geology* **185**, 241-254.

- Goldstein, S.L., O'Nions, R.K., Hamilton, P.J. (1984). A Sm-Nd isotopic study of atmospheric dusts and particulates from major river systems. *Earth and Planetary Science Letters* **70**, 221-236.
- Grimm, E.C., Jacobson Jr., G.L., Watts, W.A., Hansen, B.C.S., Maasch, K.A. (1993). Pollen record from Late Tullahoma Florida displaying Heinrich correlative wet episodes. *Science* **261**, 198-200.
- Grousset, F.E., Biscaye, P.E. (2005). Tracing dust sources and transport patterns using Sr, Nd and Pb isotopes. *Chemical Geology* **222**, 149-167.
- Grousset, F.E., Hamelin, B., Biscaye, P.E., Prospero, J. (1988). Trans-atlantic transport of aerosols: Evidence from anthropogenic Pb isotope signatures. *Chemical Geology* **70** (1-2), 196.
- Hay, W.W. (1998). Detrital sediment fluxes from continents to oceans. *Chemical Geology* **145**, 287-323.
- He, L., Liu, L. (1997). Chemical characteristics of clay minerals in the sediments from the Yellow River and the Changjiang River. *Chinese Science Bulletin* **42** (6), 488-491.
- Heinrich, H. (1988). Origin and consequences of cyclic ice rafting in the northeast Atlantic Ocean during the past 130,000 years. *Quaternary Research* **29**, 143-152.
- Hemming, S.R., McLennan, S.M., Hanson, G.N. (1995). Geochemical and Nd/Pb isotopic evidence for the provenance of the early Proterozoic Virginia Formation, Minnesota; implications for the tectonic setting of the Animikie Basin. *Journal of Geology* **103** (2), 147-168.
- Ho, C.S. (1971). The Tertiary basins of Taiwan. *Bulletin of the Geological Survey of Taiwan* **23**, 1-52.
- Ho, C.S. (1986). A synthesis of the geologic evolution of Taiwan. *Tectonophysics* **125**, 1-16.
- Hong, S., Candelone, J.P., Patterson, C.C., Boutron, C.F. (1996). History of Ancient Copper Smelting Pollution During Roman and Medieval Times Recorded in Greenland Ice. *Science* **272** (5259), 246-249.

- Hsu, S.C. (1998). Sources and transport of sediments and trace metal geochemistry in the water column off north-eastern Taiwan. Institute of Oceanography, NTU, Taiwan, 268 pp.
- Hsu, S.C., Lin, F.J., Jeng, W.L., Chung, Y.C., Shaw, L.M., Hung, K.W. (2004). Observed sediment fluxes in the southwesternmost Okinawa Trough enhanced by episodic events: flood runoff from Taiwan Rivers and large earthquakes. *Deep-Sea Research (Part I, Oceanographic Research Papers)* **51** (7), 979-997.
- Hu, J., Kawamura, H., Hong, H., Qi, Y. (2000). A review on the currents in the South China Sea: seasonal circulation, South China Sea Warm current and Kuroshio intrusion. *Journal of Oceanography* **56** (6), 607-624.
- Huang, C.Y., Chiu, Y.L., Zhao, M. (2005). Core Description and a Preliminary Sedimentology Study of Site 1202D, Leg 195, in the Southern Okinawa Trough. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences* **16** (1), 19-44.
- Huang, C.Y., Wu, W.Y., Chang, C.P., Tsao, S., Yuan, P.B., Lin, C.W., Kuan-Yuan, X. (1997). Tectonic evolution of accretionary prism in the arc-continent collision terrane of Taiwan. *Tectonophysics* **281** (1-2), 31-51.
- Huang, S.T., Chen, R.C., Chi, W.R. (1993). Inversion tectonics and evolution of the northern Taihsi Basin, Taiwan. *Petroleum Geology of Taiwan* **28**, 15-46.
- Hübner, H. (1986). Isotope effects of nitrogen in the soil and biosphere. In: Fritz, P., Fontes, J. C. (Eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry (2b): The Terrestrial Environment*. Elsevier Science, Amsterdam, 361-425.
- Hung, G.W., Chung, Y.C. (1994). Sedimentation rates on the continental slope off eastern Taiwan. *Marine Geology* **119** (1-2), 99-109.
- Hung, J.J., Lin, C.S., Hung, G.W., Chung, Y.C. (1999). Lateral Transport of Lithogenic Particles from the Continental Margin of the Southern East China Sea. *Estuarine Coastal and Shelf Science* **49**, 483-499.
- Ijiri, A., Wang, L., Oba, T., Kawahata, H., Huang, C.Y., Huang, C.Y. (2005). Paleoenvironmental changes in the northern area of the East China Sea during the past 42,000 years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **219** (3-4), 239-261.

- Jahn, B.M. (1986). Mid-ocean ridge or marginal basin origin of the East Taiwan Ophiolite: chemical and isotopic evidence. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **92** (2), 194.
- Jahn, B.M., Gallet, S., Han, J. (2001). Geochemistry of Xining, Xifeng and Jixian sections, Loess Plateau of China: eolian dust provenance and paleosol evolution during the last 140 ka. *Chemical Geology* **178**, 71-94.
- Jahn, B.M., Martineau, F., Peucat, J.J., Cornichet, J. (1986). Geochronology of the Tananao schist complex, Taiwan, and its regional tectonic significance. *Tectonophysics* **125** (1-3), 103-124.
- Jian, Z., Wang, L., Kienast, M., Sarnthein, M., Kuhnt, W., Lin, H.L., Wang, P. (1999). Benthic foraminiferal paleoceanography of the South China Sea over the last 40 000 years. *Marine Geology* **156** (1-4), 159-186.
- Jian, Z., Wang, P., Chen, M., Li, B., Zhao, Q., Buhring, C., Laj, C., Lin, H., Pflaumann, U., Bian, Y., Wang, R., Cheng, X. (2000a). Foraminiferal responses to major Pleistocene paleoceanographic changes in the southern South China Sea. *Paleoceanography* **15**, 229-243.
- Jian, Z., Wang, P., Saito, Y., Wang, J., Pflaumann, U., Oba, T., Cheng, X. (2000b). Holocene variability of the Kuroshio Current in the Okinawa Trough, northwestern Pacific Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* **184** (1), 305-319.
- Jiang, H., Ding, Z. (2005). Temporal and spatial changes of vegetation cover on the Chinese Loess Plateau through the last glacial cycle: evidence from spore-pollen records. *Review of Palaeobotany and Palynology* **133** (1-2), 23-37.
- Jones, C.E., Halliday, A.M., Rea, D.K., Owen, R.M. (1994). Neodymium isotopic variations in North Pacific modern silicate sediment and the insignificance of detrital REE contributions to seawater. *Earth and Planetary Science Letters* **127**, 55-66.
- Jones, C.E., Halliday, A.M., Rea, D.K., Owen, R.M. (2000). Eolian inputs of lead to the North Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64** (8), 1405-1416.
- Kallel, N., Labeyrie, L.D., Arnold, M., Okada, H., Dudley, W.C., Duplessy, J.C. (1988). Evidence of cooling during the Younger Dryas in the western North Pacific. *Oceanologica Acta* **11**, 369-375.

- Katoh, O., Teshima, K., Abe, O., Fujita, H., Miyaji, K., Morinaga, K., Nakagawa, N. (1996). Process of the Tsushima Current formation revealed by ADCP measurements in summer. *Journal of Oceanography* **52**, 491-507.
- Katsura, T., Oshima, S., Ogino, T., Ikeda, K., Nagano, M., Uchida, M., Hayashida, M., Koyama, K., Kasuga, S. (1986). Geological and geophysical characteristics of the southwestern Okinawa Trough and adjacent area. *Report of Hydrographic Researches* **21**, 21-47.
- Kawahata, H., Ohshima, H. (2004). Vegetation and environmental record in the northern East China Sea during the Late Pleistocene. *Global and Planetary Change* **41**, 251-273.
- Keigwin, L.D., Gorbarenko, S.A. (1992). Sea level surface salinity of the Japan Sea and the Younger Dryas event in the northwestern Pacific Ocean. *Quaternary Research* **37**, 346-360.
- Kimura, M. (1985). Back-arc rifting in the Okinawa Trough. *Marine Petroleum Geology* **2**, 222-240.
- Kolla, V.L., Nadler, L., Bonatti, E. (1980). Clay mineral distribution in surface sediments of the Philippine Sea. *Oceanologica Acta* **3** (2), 245-250.
- Kudrass, H.R., Erlenkeuser, H., Vollbrecht, R., Weiss, W. (1991). Global nature of the Younger Dryas cooling event inferred from oxygen isotope data from Sulu Sea cores. *Nature* **349**, 406-409.
- Kukla, G., An, Z. (1989). Loess stratigraphy in Central China. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **72**, 203-225.
- Kukla, G.J., Heller, F., Ming, X.L., Chun, X.T., Liu, T.S., An, Z.S. (1988). Pleistocene climates in China dated by magnetic susceptibility. *Geology* **16**, 811-814.
- Lallemand, S., Liu, C.S., Font, Y. (1997). A tear fault boundary between the Taiwan orogen and the Ryukyu subduction zone. *Tectonophysics* **274**, 171-190.
- Lambeck, K. (1997). Sea-level change along the French Atlantic and Channel coasts since the time of the Last Glacial Maximum. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **129** (1-2), 1-22.

- Lan, C.Y., Lee, C.S., Shen, J.J., Lu, C.Y., Mertzman, S.A., Wu, T.W. (2002). Nd-Sr isotopic composition and geochemistry of sediments from Taiwan and their implications. *Western Pacific Earth Sciences* **2** (2), 205-222.
- Lan, C.Y., Lee, T., Jahn, B.M., Yui, T.F. (1995). Taiwan as a witness of repeated mantle inputs - Sr-Nd-O isotopic geochemistry of Taiwan granitoids and metapelites. *Chemical Geology* **124**, 287-303.
- Lan, C.Y., Lee, T., Lee, C.W. (1990). The Rb-Sr isotopic record in Taiwan gneisses and its tectonic implication. *Tectonophysics* **183**, 129-143.
- Lan, H.X., Hu, R.L., Yue, Z.Q., Lee, C.F., Wang, S.J. (2003). Engineering and geological characteristics of granite weathering profiles in South China. *Journal of Asian Earth Sciences* **21**, 353-364.
- Langmyhr, F.J., Kringstad, K. (1966). An investigation of the composition of the precipitates formed by the decomposition of silicate rocks in 38-40% hydrofluoric acid. *Analytica Chimica Acta* **35**, 131-135.
- Lee, H.J., Chough, S.K. (1989). Sediment distribution, dispersal and budget in the Yellow Sea. *Marine Geology* **87**, 195-205.
- Lee, J.C. (1994). Structure et déformation active d'un orogène: Taiwan. Université Paris VI Pierre et Marie Curie, France, 271 pp.
- Lee, S.Y. (2001). Sedimentation dynamics off Northeastern Taiwan elucidated from fallout nuclides. Institute of Oceanography, NTU, Taiwan, 63 pp.
- Lee, S.Y., Huh, C.A., Su, C.C., You, C.F. (2004). Sedimentation in the Southern Okinawa Trough: enhanced particle scavenging and teleconnection between the Equatorial Pacific and western Pacific margins. *Deep-Sea Research (Part I, Oceanographic Research Papers)* **51** (11), 1769-1780.
- Letouzey, J., Kimura, M. (1985). The Okinawa trough genesis, structure and evolution of the back-arc basin developed in a continent. *Marine Petroleum Geology* **2**, 111-130.
- Letouzey, J., Kimura, M. (1986). The Okinawa Trough: genesis of a back-arc basin developing along a continental margin. *Tectonophysics* **125**, 209-230.

- Li, C., Chen, Q., Zhang, J., Yang, S., Fan, D. (2000). Stratigraphy and paleoenvironmental changes in the Yangtze delta during late Quaternary. *Journal of Asian Earth Sciences* **18**, 453-469.
- Li, C., Li, P. (1983). The characteristics and distribution of Holocene sand bodies in the Changjiang delta area. *Acta Oceanologica Sinica* **2**, 54-66.
- Li, C.X., Zhang, J.Q., Fan, D.D., Deng, B. (2001a). Holocene regression and the tidal radial sand ridge system formation in Jiangsu coastal zone, east China. *Marine Geology* **173**, 97-120.
- Li, T., Liu, Z., Hall, M.A., Berne, S., Saito, Y., Cang, S., Cheng, Z. (2001b). Heinrich event imprints in the Okinawa Trough: evidence from oxygen isotope and planktonic foraminifera. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **176**, 133-146.
- Li, T., Liu, Z., Hall, M.A., Saito, Y., Berne, S., Cang, S., Cheng, Z. (2002). A broad deglacial $\delta^{13}\text{C}$ minimum event in planktonic foraminiferal records in the Okinawa Trough. *Chinese Science Bulletin* **47**, 599-603.
- Li, Y.H. (1976). Denudation of Taiwan Island since the Pliocene epoch. *Geology* **4** (2), 105-107.
- Li, Y.H. (1982). A brief discussion on the mean oceanic residence time of elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 2.671-2.675.
- Li, Y.H. (1994). Material exchange between the East China Sea and the Kuroshio Current. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences* **5**, 625-631.
- Liang, W.D., Tang, T.Y., Yang, Y.J., Ko, M.T., Chuang, W.S. (2003). Upper-ocean currents around Taiwan. *Deep-Sea Research (Part II)* **50**, 1085-1105.
- Liew, P.M., Hsieh, M.L., Lai, C.K. (1990). Tectonic significance of Holocene marine terraces in the Coastal Range, eastern Taiwan. *Tectonophysics* **183**, 121-127.
- Lin, F.J., Chen, J.C. (1983). Textural and mineralogical studies of sediments from the southern Okinawa Trough. *Acta Oceanographica Taiwanica* **14**, 26-41.
- Lin, H.L., Lai, C.T., Ting, H.C., Wang, L., Sarnthein, M., Hung, J.J. (1999). Late Pleistocene nutrients and sea surface productivity in the South China Sea: a record of teleconnections with Northern hemisphere events. *Marine Geology* **156**, 197-210.

- Linsley, B.K., Thunell, R.C. (1990). The record of deglaciation in the Sulu Sea: evidence for the Younger event in the tropical western Pacific. *Paleoceanography* **5**, 1025-1039.
- Liu, C.S., Huang, I.L., Teng, L.S. (1997). Structural features off southwestern Taiwan. *Marine Geology* **137**, 305-319.
- Longerich, H.P., Fryer, B.J., Strong, D.F. (1987). Determination of lead isotope ratios by inductively coupled plasma-mass spectrometry ICP-MS. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy* **42**, 39-48.
- Lu, C.Y., Hsü, K.J. (1992). Tectonic evolution of the Taiwan mountain belt. *Petroleum Geology of Taiwan* **27**, 21-46.
- Lu, C.Y., Malavieille, J. (1994). Oblique convergence, indentation and rotation tectonics in the Taiwan Mountain Belt: Insights from experimental modelling. *Earth and Planetary Science Letters* **121** (3-4), 477-494.
- Lu, H., Van Huissteden, K., Zhou, J., Vandenberghe, J., Liu, X., An, Z. (2000). Variability of East Asian Winter Monsoon in Quaternary climatic extremes in North China. *Quaternary Research* **54**, 321-327.
- Luck, J.M., Ben Othman, D., Albarède, F. (2005). Zn and Cu isotopic variations in chondrites and iron meteorites: Early solar nebula reservoirs and parent-body processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69** (22), 5351-5363.
- Luck, J.M., Ben Othman, D., Barrat, J.A., Albarède, F. (2003). Coupled ^{63}Cu and ^{16}O excesses in chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67** (1), 143-151.
- Malavieille, J., Lallemand, S., Dominguez, S., Deschamps, A., Lu, C.Y., Liu, C.S., Schnürle, P. (2002). Arc-continent collision in Taiwan: new marine observations and tectonic evolution. In: Byrne, T. B., Liu, C. S. (Eds.), *Geology and Geophysics of an Arc-Continent collision, Taiwan, Republic of china*, Geological Society of America *Special Paper*, Boulder, Colorado, 189-213.
- Manhès, G., Allègre, C.J., Provost, A. (1984). U-Th-Pb systematics of the eucrite 'Juvinas': precise age determination and evidence for exotic lead. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 2247-2264.

- Manhès, G., Minster, J.F., Allègre, C.J. (1978). Comparative uranium-thorium-lead and rubidium-strontium study of the Saint-Séverin amphoterite: consequences for early solar system chronology. *Earth and Planetary Science Letters* **39**, 14-24.
- Maréchal, C.N. (1998). Géochimie des isotopes du Cuivre et du Zinc : méthode, variabilité naturelle et application océanographique. Université de Grenoble, France, 261 pp.
- Maréchal, C.N., Albarède, F. (2002). Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66** (9), 1499-1509.
- Maréchal, C.N., Douchet, C., Nicolas, E., Albarède, F. (2000). Abundance of zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **1**, Paper number 1999GC000029.
- Maréchal, C.N., Télouk, P., Albarède, F. (1999). Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* **156** (1-4), 251-273.
- Mason, T.F.D., Weiss, D.J., Chapman, J.B., Wilkinson, J.J., Tessalina, S.G., Spiro, B., Horstwood, M.S.A., Spratt, J., Coles, B.J. (2005). Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia. *Chemical Geology* **221** (3-4), 170-187.
- McDaniel, D.K., Hemming, S.R., McLennan, S.M., Hanson, G.N. (1994). Petrographic, geochemical and isotopic constraints on the provenance of the early Proterozoic Chelmsford Formation, Sudbury Basin, Ontario. *Journal of Sedimentary Research* **64** (2), 362-372.
- McDermott, F., Defant, M.J., Hawkesworth, C.J., Maury, R.C., Joron, J.L. (1993). Isotope and trace element evidence for three component mixing in the genesis of the North Luzon arc lavas (Philippines). *Contributions to Mineralogy and Petrology* **113** (1), 9-23.
- McKee, B.A., Nittrouer, C.A., DeMaster, D.J. (1983). Concepts of sediment deposition and accumulation applied to the continental shelf near the mouth of the Yangtze River. *Geology* **11**, 631-633.

- Milliman, J.D., Beardsley, R.C., Yang, Z.S., Limeburner, R. (1985). Modern Huanghe-derived muds on the outer shelf of the East China Sea: identification and potential transport mechanisms. *Continental Shelf Research* **4** (1-2), 175-188.
- Milliman, J.D., Meade, R.H. (1983). World-wide delivery of river sediment to the ocean. *Journal of Geology* **91**, 1-21.
- Millot, R., Allègre, C.J., Gaillardet, J., Roy, S. (2004). Lead isotopic systematics of major river sediments; a new estimate of the Pb isotopic composition of the upper continental crust. *Chemical Geology* **203** (1-2), 75-90.
- Morel, F.M.M., Hudson, R.J.M., Price, N.M. (1991). Limitation of productivity by trace metals in the sea. *Limnology and Oceanography* **36** (8), 1742-1755.
- Mouthereau, F. (2000). Evolution structurale et cinématique récente à actuelle de l'avant-pays plissé d'une chaîne de collision oblique : Taiwan. Université Paris VI Pierre et Marie Curie, France, 475 pp.
- Nakai, S., Halliday, A.M., Rea, D.K. (1993). Provenance of dust in the Pacific Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* **119** (1-2), 143-157.
- Ng, A., Patterson, C.C. (1982). Changes of lead and barium with time in California off-shore basin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 2307-2321.
- Nitani, H. (1972). Beginning of the Kuroshio. In: Stommel, H., Yoshida, K. (Eds.), *Kuroshio: Its Physical Aspects*. Univ. Press, Tokyo, 129-163.
- Nozaki, Y. (1997). A fresh look at element distribution in the Pacific Ocean. *EOS Transactions* **78**, 221.
- Oba, T. (1988). Oceanic environmental change from the Last Glacial to postglacial periods. *Chikyukagaku* **22**, 13-19 (in Japanese with English abstract).
- Oppo, D.W., Fairbanks, R.G. (1989). Carbon isotope composition of tropical surface water during the past 22,000 years. *Paleoceanography* **4** (4), 333-352.
- Pecsi, M. (1990). Loess is not just the accumulation of dust. *Quaternary international* **7**, 1-21.
- Pettke, T., Halliday, A.M., Hall, C.M., Rea, D.K. (2000). Dust production and deposition in Asia and the North Pacific Ocean over the past 12 Myr. *Earth and Planetary Science Letters* **178**, 397-413.

- Pichat, S. (2001). Variations du rapport ($^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$)_{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. Ecole Normale Supérieure de Lyon, France, 222 pp.
- Pichat, S., Douchet, C., Albarède, F. (2003). Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern Equatorial Pacific over the last 175 ka. *Earth and Planetary Science Letters* **210** (1-2), 167-178.
- Poitrasson, F., Freyrier, R. (2005). Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS. *Chemical Geology* **222** (1-2), 132-147.
- Preda, M., Cox, M.E. (2005). Chemical and mineralogical composition of marine sediments, and relation to their source and transport, Gulf of Carpentaria, Northern Australia. *Journal of Marine Systems* **53** (1-4), 169-186.
- Qin, Y. (1994). Sedimentation in northern China seas. In: Zhou, D., Liang, Y. B., Zeng, C. K. (Eds.), *Oceanology of china seas*, 395-406.
- Rau, R.J., Wu, F.T. (1995). Tomographic imaging of lithospheric structures under Taiwan. *Earth and Planetary Science Letters* **133**, 517-532.
- Rea, D.K. (1994). The paleoclimatic record provided by eolian deposition in the deep sea: The geologic history of wind. *Reviews of Geophysics* **32**, 159-195.
- Rea, D.K., Hovan, S.A. (1995). Grain size distribution and depositional processes of the mineral component of abyssal sediments: Lessons from the North Pacific. *Paleoceanography* **10**, 251-258.
- Rea, D.K., Janecek, T.R. (1981). Mass-accumulation rates of the non-authigenic inorganic crystalline (eolian) component of the deep-sea sediment from the western mid-Pacific mountains, Deep Sea Drilling Project Site 463. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project* **62**, 653-659.
- Rea, D.K., Leinen, M. (1988). Asian aridity and the zonal westerlies: late Pleistocene and Holocene record of eolian deposition in the Northwest Pacific Ocean. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **66**, 1-8.

- Rea, D.K., Leinen, M., Janacek, T.R. (1985). Geologic approach to the long-term history of atmospheric circulation. *Science* **227**, 721-725.
- Rehkämper, M., Halliday, A.M. (1998). Accuracy and long-term reproducibility of lead isotopic measurements by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry using an external method for correction of mass discrimination. *International Journal of Mass Spectrometry* **181**, 123-133.
- Ren, M.E., Shi, Y. (1986). Sediment discharge of Yellow River (China) and its effect on the sedimentation of the Bohai and Yellow Sea. *Continental Shelf Research* **6**, 785-810.
- Roberts, N., Taieb, M., Barker, P., Damnati, B., Icole, M., Williamson, D. (1993). Timing of the Younger Dryas event in East Africa from lake-level changes. *Nature* **366**, 146-148.
- Rosman, K.J.R. (1972). A survey of the isotopic and elemental abundances of zinc. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **36**, 801-819.
- Rouxel, O., Dobbek, N., Ludden, J., Fouquet, Y. (2003). Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration. *Chemical Geology* **202**, 155-182.
- Ruddiman, W.F., McIntyre, A. (1981). The mode and mechanism of the last deglaciation: oceanic evidence. *Quaternary Research* **16**, 125-134.
- Russell, W.A., Papanastassiou, D.A., Tombrello, T.A. (1978). Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**, 1075-1090.
- Saito, Y., Yang, Z. (1995). Historical change of the Huanghe (Yellow river) and its impact on the sediment budget of the east china sea. In: Tsunogai, S., Iseki, K., Koike, I., Oba, T. (Eds.), *Global fluxes of carbon and its related substances in the coastal ocean atmosphere system*, Yokohama, Japan, 3-12.
- Sawada, K., Handa, N. (1998). Variability of the path of the Kuroshio ocean current over the past 25,000 years. *Nature* **392**, 592-595.
- Schneider, R.R., Price, B., Müller, P.J., Kroon, D., Alexander, I. (1997). Monsoon related variations in Zaire (Congo) sediment load and influence of fluvial silicate supply on

- marine productivity in the east equatorial Atlantic during the last 200,000 years. *Paleoceanography* **12**, 461-483.
- Seno, T. (1977). The instantaneous rotation vector of the Philippines Sea Plate relative to the Eurasian Plate. *Tectonophysics* **42**, 209-225.
- Seno, T., Stein, S., Gripp, A.E. (1993). A model for the motion of the Philippine Sea plate consistent with the NUVEL-1 and geologic data. *Journal of Geophysical Research* **98** (B10), 17941-17948.
- Shen, H., Hu, H., Cannon, G., Pashinski, D. (1983). Flow and mixing in the mouth of the Changjiang estuary. *Proceedings of the International Symposium on sedimentation on the continental shelf with special reference to the east china sea, Hangzhou, China*.
- Shen, H.C., Huang, S.T., Tang, C.H., Hsu, Y.Y. (1996). Geometrical characteristics of structural inversion on the offshore of Miaoli, Taiwan. *Petroleum Geology of Taiwan* **30**, 79-110.
- Sheu, D.D., Jou, W.C., Chung, Y.C., Tang, T.Y., Hung, J.J. (1999). Geochemical and carbon isotopic characterization of particles collected in sediment traps from the East China Sea continental slope and the Okinawa Trough northeast of Taiwan. *Continental Shelf Research* **19**, 183-203.
- Shi, Y.L., Yang, W., Ren, M.E. (1985). Hydrological characteristics of the Changjiang and its relation to sediment transport to the sea. *Continental shelf research* **4** (1-2), 5-15.
- Shieh, S.L., Wang, S.T., Cheng, M.D., Yeh, T.C. (1997a). Users' Guide for Typhoon Forecasting in the Taiwan Area. Central Weather Bureau, Taipei, 381 pp.
- Shieh, Y.T., Wang, C.H., Chen, M.P., Yung, Y.L. (1997b). The Last Glacial Maximum to Holocene environment changes in the southern Okinawa Trough. *Journal of Asian Earth Sciences* **15** (1), 3-8.
- Shields, W.R., Goldich, S.S., Garner, E.L., Murphy, T.J. (1965). Natural variations in the abundance ratio and the atomic weight of copper. *Journal of Geophysical Research* **70**, 479-491.

- Shinjo, R. (1998). Petrochemistry and tectonic significance of the emerged late Cenozoic basalt behind the Okinawa troughs Ryukyu arc system. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **80**, 39-53.
- Shirahata, H., Elias, R.W., Patterson, C.C. (1980). Chronological variations in concentrations and isotopic compositions of anthropogenic atmospheric lead in sediments of a remote alpine pond. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 49-162.
- Sibuet, J.C., Hsu, S.K., Le Pichon, X., Le Formal, J.P., Reed, D., Moore, G., Liu, C.S. (2002). East Asia plate tectonics since 15 Ma: constraints from the Taiwan region. *Tectonophysics* **344** (1-2), 103-134.
- Sibuet, J.C., Letouzey, J., Barbier, F., Charvet, J., Foucher, J.P., Hilde, T.W.C., Kimura, M., Ling-Yun, C., Marsset, B., Muller, C., J.F., S. (1987). Back-arc extension in the Okinawa trough. *Journal of Geophysical Research* **92**, 14041-14063.
- Singer, A. (1993). Weathering patterns in representative soils of Guangxi Province, south-east China as indicated by detailed clay mineralogy. *Journal of Soil Science* **44**, 173-188.
- Skene, K., Piper, D., Aksu, A., Syvitski, J. (1998). Evaluation of the global oxygen isotope curve as a proxy for Quaternary sea level by modeling of delta progradation. *Journal of Sedimentary Research* **68** (6), 1077-1092.
- Stanley, D.J., Chen, Z. (1993). Yangtze delta, eastern China: 1. Geometry and subsidence of Holocene depocenter. *Marine Geology* **112**, 1-11.
- Steinmann, M., Stille, P. (1997). Rare earth element behavior and Pb, Sr, Nd isotope systematics in heavy metal contaminated soil. *Applied Geochemistry* **12**, 607-623.
- Sturges, W.T., Barrie, L.A. (1987). $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic ratios in the atmosphere of North America as tracers of US and Canadian emission. *Nature* **329**, 144-146.
- Sun, J. (2005). Nd and Sr isotopic variations in Chinese eolian deposits during the past 8 Ma: Implications for provenance change. *Earth and Planetary Science Letters* **240**, 454-466.
- Suppe, J. (1981). Mechanics of mountain-building and metamorphism in Taiwan. *Memoirs of the Geological Society of China* **4**, 67-89.

- Suppe, J. (1983). Geometry and kinematics of fault-bend folding. *American Journal of Science* **283** (7), 684-721.
- Suppe, J. (1987). The active Taiwan mountain belt. In: Schaer, J. P., Rodgers, J. (Eds.), *The anatomy of mountain ranges*. Princeton Univ. Press, N.J., USA, 277-293.
- Tamburini, F., Adatte, T., Föllmi, K., Bernasconi, S.M., Steinmann, P. (2003). Investigating the history of East Asian monsoon and climate during the last glacialinterglacial period (0-140 000 years): mineralogy and geochemistry of ODP Sites 1143 and 1144, South China Sea. *Marine Geology* **201**, 147-168.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M. (1995). The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics* **33**, 241-265.
- Teng, L.S. (1990). Geotectonic evolution of late Cenozoic arc-continent collision in Taiwan. *Tectonophysics* **183**, 57-76.
- Thunell, R., Miao, Q., Calvert, S.E., Pedersen, T.F. (1992). Glacial-Holocene biogenic sedimentation patterns in the South China Sea: productivity variations and surface water pCO₂. *Paleoceanography* **7**, 143-162.
- Thunell, R.C., Miao, Q. (1996). Sea surface temperature of the western Equatorial Pacific Ocean during the Younger Dryas. *Quaternary Research* **46**, 72-77.
- Tremillon, B. (1965). Les séparations pour les résines échangeuses d'ions. In: Gauthier-Villars (Ed.), 400.
- Trentesaux, A., Liu, Z., Colin, C., Boulay, S., Wang, P. (2003). Pleistocene Paleoclimatic Cyclicity of Southern China: Clay Mineral Evidence Recorded in the South China Sea (ODP Site 1146). *Proceeding of ODP Scientific Results* **184**, 1-10.
- Tsai, Y.B. (1986). Seismotectonics of Taiwan. *Memoirs of the Geological Society of China* **7**, 353-368.
- Ujiié, H., Tanaka, Y., Ono, T. (1991). Late quaternary paleoceanographic record from the middle Ryukyu Trench slope, Northwest Pacific. *Marine Micropaleontology* **18**, 115-128.

- Ujiié, H., Ujiié, Y. (1999). Late quaternary course changes of the Kuroshio Current in the Ryukyu Arc region, northwestern Pacific Ocean. *Marine Micropaleontology* **37**, 23-40.
- Ujiié, Y., Ujiié, H., Taira, A., Nakamura, T., Oguri, K. (2003). Spatial and temporal variability of surface water in the Kuroshio source region, Pacific Ocean, over the past 21,000 years: evidence from planktonic foraminifera. *Marine Micropaleontology* **49**, 335-364.
- Vagner, P. (2001). Séquences de dépôts du Quaternaire supérieur et variations climatiques en mer de Chine de l'Est. Université de Lille I, France, 245 pp.
- Van der Walt, T.N., Strelow, F.W.E., Verheij, R. (1985). The influence of crosslinkage on the distribution coefficients and anion exchange behavior of some elements in hydrochloric acid. *Solvent Extract Ion Exchange* **3** (5), 723-740.
- Vance, D., Archer, C., Bermin, J., Kennaway, G., Cox, E.J., Statham, P.J., Lohan, M.C., Ellwood, M.J. (2005). Zn isotopes as a new tracer of metal micronutrient usage in the oceans. *AGU Fall Meeting, San Francisco, USA*.
- Walker, E.C., Cuttitta, F., Senftle, F.E. (1958). Some natural variations in the relative abundance of copper isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **15**, 183-194.
- Wang, C.H., Shieh, Y.T., Chen, M.P. (1994). Holocene Oxygen and Carbon Isotopic Records of Core ORIO2-3 off Southeastern Taiwan: Paleooceanographic Implications. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences* **5**, 421-429.
- Wang, L. (2000). Isotopic signals in two morphotypes of *Globigerinoides ruber* (white) from the South China Sea: implications for monsoon climate change during the last glacial cycle. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **161**, 381-394.
- Wang, L., Sarnthein, M., Erlenkeuser, H., Grimalt, J., Grootes, P., Heilig, S., Ivanova, E., Kienast, M., Pelejero, C., Pflaumann, U. (1999). East Asian monsoon climate during the Late Pleistocene: high-resolution sediment records from the South China Sea. *Marine Geology* **156**, 245-284.
- Wang, P. (1990). Neogene stratigraphy and palaeoenvironments of China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **77**, 315-334.

- Wang, P., Zhang, L., Zhao, Q., Min, Q., Bian, Y., Zheng, L., Cheng, X., Chen, R. (1988). Foraminifera and Ostracoda in bottom sediments of the East China Sea. Ocean Press, Beijing, 438 pp.
- Water-Resources-Agency (1970-2001). Hydrological Yearbook of Taiwan, Republic of China. Ministry of Economic Affairs, Taipei (<http://gweb.wra.gov.tw/wrweb>).
- Watkins, S.J., Maher, B.A. (2003). Magnetic characterisation of present-day deep-sea sediments and sources in the North Atlantic. *Earth and Planetary Science Letters* **214** (3-4), 379-394.
- Weber, E.T., Owen, R.M., Dickens, G.R., Halliday, A.M., Jones, C.E., Rea, D.K. (1996). Quantitative resolution of eolian continental crustal material and volcanic detritus in North Pacific surface sediment. *Paleoceanography* **11**, 115-127.
- Webster, P.J. (1987). The elementary monsoon. In: Fein, J. S., Stephens, P. L. (Eds.), *Monsoons*, New York, 3-32.
- Wehausen, R., Brumsack, H.J. (2002). Astronomical forcing of the East Asian monsoon mirrored by the composition of Pliocene South China Sea sediments. *Earth and Planetary Science Letters* **201**, 621-636.
- Wei, K.Y., Mii, H.S., Huang, C.Y. (2005). Age model and oxygen isotope stratigraphy of Site ODP1202 in the Southern Okinawa Trough, northwestern Pacific. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences* **16**, 1-17.
- White, W.M., Albarède, F., Télouk, P. (2000). High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology* **167**, 257-270.
- Whitehead, K., Ramsey, M.H., Maskall, J., Thornton, I. (1998). Determination of the extent of anthropogenic Pb migration through fracture sandstone using Pb isotope tracing. *Applied Geochemistry* **12**, 75-81.
- Wu, F.T. (1978). Recent tectonics of Taiwan. *Journal of Physics of the Earth* **26**, S265-S299.
- Wu, F.T., Rau, R.J., Salzberg, D. (1997). Taiwan orogeny: thin-skinned or lithospheric collision ? *Tectonophysics* **274**, 191-220.

- Xiao, J.L., Porter, S.C., An, Z.S., Kumai, H., Yoshikawa, S. (1995). Grain size of quartz as an indicator of winter monsoon strength on the Loess Plateau of central China during the last 130,000 yr. *Quaternary Research* **43**, 22-29.
- Xu, X., Oda, M. (1999). Surface-water evolution of the eastern East China Sea during the last 36 000 years. *Marine Geology* **156**, 285-304.
- Yang, C.S. (1989). Active moribund tidal sand ridges in the East China Sea and the southern Yellow Sea. *Marine Geology* **88**, 97-116.
- Yang, S., Li, C. (2000). Elemental composition in the sediments of the Yangtze and the Yellow Rivers and their tracing implication. *Progress in Natural Science* **10** (8), 612-618.
- Yang, S.Y., Li, C.X., Jung, H.S., Lee, H.J. (2002). Discrimination of geochemical compositions between the Changjiang and the Huanghe sediments and its application for the identification of sediment source in the Jiangsu coastal plain, China. *Marine Geology* **186** (3-4), 229-241.
- Yen, J.Y., Lundberg, N. (2006). Sediment compositions in offshore southern Taiwan and their relations to the source rocks in modern arc-continent collision zone. *Marine Geology* **225** (1-4), 247-263.
- Yen, T.P. (1963). The metamorphic belts within the Tananao Schist terrain of Taiwan. *Proceeding of the geological society of china* **6**, 72-74.
- Yokoyama, T., Makishima, A., Nakamura, E. (1999). Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion. *Chemical Geology* **157** (3-4), 175-187.
- Yoshikawa, M., Nakamura, E. (1993). Precise isotope determination of trace amounts of Sr in Magnesium-rich samples. *Journal of Mineralogy, Petrology and Economic Geology* **88**, 548-561.
- Yui, T.F., Lu, C.Y., Lo, C.H. (1990a). Tectonic evolution of the Tananao Schist Complex of Taiwan. In: Aubouin, J., Bourgois, J. (Eds.), *Tectonics of Circum-Pacific Continental Margins*, VSP, Utrecht, 193-209.

- Yui, T.F., Wu, T.W., Jahn, B.M. (1990b). Geochemistry and plate-tectonic significance of the metabasites from the Tananao Schist Complex of Taiwan. *Journal of Southeast Asian Earth Sciences* **4** (4), 357-368.
- Yumul, G.P., Dimalanta, C.B., Tamayo, R.A., Maury, R.C. (2003). Collision, subduction and accretion events in the Philippines: A synthesis. *Island Arc* **12** (77-91).
- Zahn, R., Keir, R. (1994). Trace-nutrient correlations in the upper ocean: Observational and box model constraints on the use of benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ and Cd/Ca as paleo-proxies for the intermediate-depth ocean. In: Zahn, R., Pedersen, T. F., Kaminski, M. A., Labeyrie, L. (Eds.), *Carbon Cycling in the Glacial Ocean: Constraints on the Ocean's Role in Global Change*. Springer, Berlin, Heidelberg, 195-221.
- Zhang, J. (1995). Geochemistry of trace metals from China river/estuary systems: an overview. *Estuary Coastal Shelf Science* **41**, 631-658.
- Zhang, J. (1999). Heavy metal compositions of suspended sediments in the Changjiang estuary: significance of riverine transport to the ocean. *Continental Shelf Research* **19**, 1521-1543.
- Zhang, R.S., Chen, C.J. (1992). Evolution of Sand Bodies in Jiangsu Offshore Zone and Prospect of Tiaozhimud Advancing to Land. Ocean Press, Beijing, 124 pp.
- Zheng, F., Li, Q., Li, B., Chen, M., Tu, X., Tian, J., Jian, Z. (2005). A millennial scale planktonic foraminifer record of the mid-Pleistocene climate transition from the northern South China Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **223** (3-4), 349-363.
- Zhou, W., Doinahue, D.J., Porter, S.C., Jull, T.A., Li, X., Stuiver, M., An, Z., Matsumoto, E., Dong, G. (1996). Variability of Monsoon Climate in East Asia at the End of the Last Glaciation. *Quaternary Research* **46**, 219-229.
- Zhu, B.Q. (1998). Theory and Application of Isotopic Systematic in Earth Science. Science Press, Beijing.
- Zhu, B.Q., Chen, Y.W., Peng, J.H. (2001). Lead isotope geochemistry of the urban environment in the Pearl River Delta. *Applied Geochemistry* **16**, 409-417.

Zhu, D.K., An, Z.S. (1993). Formation and evolution of radial sand ridges in Jiangsu offshore zones. *Papers Collection of Geography on Celebrating 80th Birthday of Prof. Ren, M.E., Nanjing*, 142-147.

Zhu, X.K., O'Nions, R.K., Guo, Y., Belshaw, N.S., Rickard, D. (2000). Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers. *Chemical Geology* **163** (1-4), 139-149.

- ANNEXES -

- ANNEXE A -

CONCENTRATIONS EN ELEMENTS TRACES

Tableau A-1a

Concentrations (en ppm) en certains éléments traces mesurées dans la fraction silicatée des échantillons du forage RC14-91

Eléments	#0	#1	#2	#3	#4	#5
V	117	108	92.8	117	102	108
Cr	88.5	82.2	-	89.4	77.5	81.9
Mn	278	263	171	284	253	401
Co	13.0	12.0	10.0	12.5	10.9	12.2
Ni	37.5	34.0	32.3	36.6	31.7	36.4
Cu	22.1	17.1	21.6	22.3	18.1	22.9
Zn	92.0	80.8	85.5	90.7	79.9	85.0
Rb	127	78.0	15.9	127	110	19.6
Sr	88.4	93.7	42.2	99.0	98.5	66.8
Y	16.9	16.9	-	18.6	17.0	8.6
Cs	9.7	7.4	0.8	9.8	8.1	4.0
Ba	432	440	243	465	414	378
La	28.0	21.7	-	29.1	26.7	9.2
Ce	56.7	53.0	-	59.8	51.5	29.2
Pr	6.1	5.1	-	6.2	5.8	2.7
Nd	22.0	19.7	-	23.0	21.5	11.4
Sm	3.7	3.6	-	3.9	3.7	2.2
Eu	0.7	0.7	-	0.8	0.7	0.4
Gd	3.0	2.9	-	3.1	2.9	1.8
Tb	0.5	0.5	-	0.5	0.5	0.3
Dy	3.1	3.1	-	3.3	3.0	2.2
Ho	0.6	0.6	-	0.7	0.6	0.4
Er	1.9	1.9	-	2.0	1.9	1.3
Tm	0.3	0.3	-	0.3	0.3	0.2
Yb	1.8	1.9	-	1.9	1.8	1.4
Lu	0.3	0.3	-	0.3	0.3	0.2
Pb	9.3	8.8	8.8	9.8	8.6	9.9
Th	11.9	10.0	-	12.0	10.1	3.6
U	2.4	2.4	2.3	2.3	2.1	2.2
Cd	0.3	0.3	-	0.3	0.2	0.1

Tableau A-1b

Concentrations (en ppm) en certains éléments traces mesurées dans la fraction carbonatée des échantillons du forage RC14-91

Eléments	#0	#1	#2	#3	#4	#5
V	159	86.0	148	125	55.6	92.8
Cr	30.0	23.2	37.8	34.9	14.3	20.6
Mn	2782	2061	2333	2393	1484	1660
Co	47.0	37.8	48.6	43.3	20.0	23.2
Ni	78.7	55.9	87.0	73.1	33.7	39.0
Cu	85.8	69.0	128	91.4	53.4	74.0
Zn	234	201	1552	244	221	172
Rb	17.4	12.6	18.7	16.5	9.9	13.8
Sr	793	562	755	746	424	675
Y	63.3	45.3	66.7	63.7	36.5	51.9
Cs	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3
Ba	401	196	386	331	155	324
La	49.5	34.3	55.8	50.5	27.7	44.9
Ce	122	84.8	139	124	69.0	113
Pr	13.9	9.6	15.5	14.0	7.8	12.5
Nd	60.0	41.7	67.0	60.2	34.5	53.3
Sm	15.2	10.7	16.6	15.1	8.9	13.2
Eu	3.6	2.6	4.0	3.6	2.1	3.1
Gd	15.7	11.4	17.2	15.8	9.6	13.4
Tb	2.2	1.6	2.4	2.2	1.3	1.9
Dy	11.8	8.7	13.1	12.1	7.4	10.3
Ho	2.0	1.5	2.2	2.1	1.3	1.8
Er	4.9	3.7	5.5	5.2	3.2	4.4
Tm	0.6	0.5	0.7	0.7	0.4	0.6
Yb	3.7	2.8	4.2	4.0	2.4	3.4
Lu	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Pb	232	176	404	301	162	255
Th	6.2	7.5	7.9	9.4	6.7	6.8
U	2.6	1.6	4.3	3.5	1.5	2.8
Cd	1.2	1.3	1.6	1.1	1.2	1.6

Tableau A-2a

Concentrations (en ppm) en certains éléments traces mesurées dans la fraction silicatée des échantillons du forage VM28-313

Eléments	#0	#1	#2	#3	#4	#5
V	128	106	124	131	127	115
Cr	100	-	102	117	97.5	90.8
Mn	1190	311	491	516	500	397
Co	13.5	14.4	15.9	16.2	13.8	13.4
Ni	42.1	46.6	46.9	52.6	44.0	41.8
Cu	23.8	24.3	21.1	22.7	28.4	21.7
Zn	109	91.4	95.5	105	100	89.5
Rb	22.2	10.5	26.2	101	13.5	119
Sr	65.6	31.9	77.0	81.2	69.7	91.6
Y	9.4	-	11.1	15.8	10.1	16.9
Cs	3.4	0.3	2.2	7.6	0.8	8.7
Ba	452	233	453	508	444	466
La	10.0	-	11.0	24.5	10.7	27.0
Ce	38.3	-	42.9	54.0	36.4	55.6
Pr	2.6	-	2.8	5.5	3.0	5.9
Nd	10.6	-	11.4	21.2	12.4	22.6
Sm	2.0	-	2.2	3.6	2.4	3.8
Eu	0.4	-	0.5	0.8	0.5	0.8
Gd	1.8	-	2.1	3.0	2.0	3.1
Tb	0.3	-	0.4	0.5	0.3	0.5
Dy	2.3	-	2.4	3.1	2.4	3.1
Ho	0.5	-	0.5	0.6	0.5	0.6
Er	1.4	-	1.5	1.8	1.5	1.8
Tm	0.2	-	0.2	0.3	0.2	0.3
Yb	1.4	-	1.5	1.7	1.4	1.7
Lu	0.2	-	0.2	0.3	0.2	0.3
Pb	34.9	6.4	7.6	8.3	8.3	7.4
Th	5.0	-	6.4	10.6	5.4	10.9
U	2.3	2.0	2.2	2.4	2.3	2.2
Cd	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1

Tableau A-2b

Concentrations (en ppm) en certains éléments traces mesurées dans la fraction carbonatée des échantillons du forage VM28-313

Eléments	#0	#1	#2	#3	#4	#5
V	170.5	-	-	-	-	-
Cr	31.0	-	-	-	-	-
Mn	14647	-	-	-	-	-
Co	70.1	-	-	-	-	-
Ni	140	-	-	-	-	-
Cu	465	72.3	89.3	130	75.3	83.3
Zn	1449	66.2	62.1	284	259	98.7
Rb	27.2	8.7	8.9	18.1	8.0	8.9
Sr	1617	673	448	697	755	555
Y	-	31.6	38.8	56.4	43.1	37.1
Cs	0.8	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
Ba	131	404	326	310	635	250
La	-	16.5	32.7	45.9	30.4	26.3
Ce	-	37.0	79.3	113.6	78.1	65.1
Pr	-	5.1	9.3	12.9	8.8	7.7
Nd	-	24.1	41.0	56.6	38.6	34.5
Sm	-	7.0	10.6	14.4	9.9	9.3
Eu	-	1.9	2.5	3.5	2.3	2.3
Gd	-	8.3	11.2	15.0	10.4	10.1
Tb	-	1.2	1.6	2.1	1.5	1.4
Dy	-	6.6	8.6	12.0	8.4	7.9
Ho	-	1.1	1.4	2.1	1.4	1.3
Er	-	2.9	3.6	5.1	3.6	3.4
Tm	-	0.4	0.5	0.7	0.5	0.4
Yb	-	2.3	2.8	4.1	2.9	2.8
Lu	-	0.4	0.4	0.6	0.4	0.4
Pb	424	87.7	105	147	91.4	106
Th	-	2.0	3.7	5.2	2.2	6.5
U	2.1	0.4	2.0	1.7	3.3	1.4
Cd	2.0	-	-	-	-	-

Tableau A-3a

Concentrations (en ppm) en certains éléments traces mesurées dans la fraction silicatée des échantillons du forage VM33-95

Eléments	#0	#1	#2
V	79.3	97.9	108
Cr	60.6	73.2	-
Mn	361	374	308
Co	7.4	8.6	10.5
Ni	23.8	26.3	32.6
Cu	15.7	14.7	18.0
Zn	73.6	81.5	94.3
Rb	92.1	116	103
Sr	92.2	85.1	107
Y	18.0	15.1	-
Cs	6.4	8.2	9.0
Ba	375	465	509
La	35.3	31.2	-
Ce	73.3	62.6	-
Pr	7.7	6.8	-
Nd	29.9	26.2	-
Sm	5.2	4.5	-
Eu	1.0	0.9	-
Gd	4.0	3.5	-
Tb	0.6	0.5	-
Dy	3.7	3.1	-
Ho	0.7	0.6	-
Er	1.8	1.6	-
Tm	0.3	0.2	-
Yb	1.6	1.4	-
Lu	0.2	0.2	-
Pb	9.3	16.4	10.3
Th	11.8	11.1	-
U	1.8	1.8	2.3
Cd	0.1	0.1	-

Tableau A-3b

Concentrations (en ppm) en certains éléments traces mesurées dans la fraction carbonatée des échantillons du forage VM33-95

Eléments	#0	#1	#2
V	75.9	130	27.3
Cr	28.8	29.7	8.1
Mn	9239	11115	2503
Co	82.3	110	21.2
Ni	205	168	60.7
Cu	375	682	143
Zn	496	332	100
Rb	30.9	41.2	9.7
Sr	1686	1541	433
Y	-	-	-
Cs	1.5	1.3	0.3
Ba	245	364	119
La	-	-	-
Ce	-	-	-
Pr	-	-	-
Nd	-	-	-
Sm	-	-	-
Eu	-	-	-
Gd	-	-	-
Tb	-	-	-
Dy	-	-	-
Ho	-	-	-
Er	-	-	-
Tm	-	-	-
Yb	-	-	-
Lu	-	-	-
Pb	382	366	128
Th	-	-	-
U	1.6	1.6	0.6
Cd	3.1	1.6	0.5

Tableau A-4a

Concentrations (en ppm) en certains éléments traces mesurées dans la fraction silicatée des échantillons du forage MD9721-45

Eléments	#0	#1	#2	#3	#4
V	114	103	108	79.6	57.1
Cr	86.9	71.8	72.4	62.4	43.8
Mn	242	314	305	214	253
Co	13.2	12.0	11.6	9.0	7.6
Ni	37.8	36.1	35.3	25.6	19.9
Cu	28.2	23.2	27.8	14.9	10.4
Zn	87.7	78.8	76.9	59.1	42.8
Rb	13.6	54.5	46.7	68.7	59.1
Sr	80.7	104	107	101	104
Y	13.0	14.2	12.4	11.9	10.3
Cs	0.5	3.9	3.3	4.1	3.4
Ba	318	355	315	334	303
La	15.7	21.7	18.4	20.0	20.2
Ce	40.2	45.9	39.4	39.5	41.4
Pr	4.0	4.8	4.1	4.3	4.4
Nd	15.3	17.7	15.4	15.8	16.8
Sm	2.8	3.1	2.7	2.8	2.8
Eu	0.6	0.6	0.5	0.6	0.6
Gd	2.2	2.5	2.1	2.2	2.0
Tb	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3
Dy	2.4	2.6	2.3	2.2	1.9
Ho	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4
Er	1.5	1.6	1.4	1.3	1.1
Tm	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Yb	1.5	1.6	1.4	1.3	1.2
Lu	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
Pb	6.3	6.1	5.6	5.7	6.2
Th	6.7	7.8	6.7	6.7	5.6
U	1.8	1.8	1.5	1.4	1.3
Cd	0.3	0.3	0.4	0.3	0.1

Tableau A-4b

Concentrations (en ppm) en certains éléments traces mesurées dans la fraction carbonatée des échantillons du forage MD9721-45

Eléments	#0	#1	#2	#3	#4
V	54.9	26.6	27.0	19.7	20.8
Cr	2.3	2.8	1.1	0.9	0.5
Mn	1554	913	590	552	476
Co	18.0	10.4	9.4	7.4	5.1
Ni	48.5	95.6	45.7	17.8	6.0
Cu	64.7	40.4	30.2	18.5	8.4
Zn	140	111	55.3	49.7	35.9
Rb	5.6	3.1	2.9	3.1	2.3
Sr	1563	933	824	810	684
Y	40.3	22.2	19.1	18.5	14.5
Cs	240	161	116	191	184
Ba	445	217	192	105	86.7
La	24.3	13.5	11.5	12.0	10.1
Ce	54.9	30.7	27.0	26.8	22.1
Pr	7.7	4.3	3.7	3.8	3.2
Nd	34.6	19.6	16.5	17.1	13.8
Sm	9.7	5.5	4.7	4.7	3.7
Eu	2.6	1.4	1.2	1.2	0.9
Gd	10.9	6.2	5.3	5.3	4.1
Tb	1.7	1.0	0.8	0.8	0.7
Dy	8.2	4.6	3.9	3.9	3.0
Ho	1.6	0.9	0.8	0.7	0.6
Er	3.8	2.1	1.8	1.7	1.3
Tm	0.6	0.4	0.3	0.3	0.3
Yb	3.1	1.7	1.5	1.3	1.0
Lu	0.5	0.3	0.3	0.3	0.2
Pb	76.0	37.0	30.4	24.2	13.6
Th	2.0	1.5	1.0	2.1	2.0
U	2.5	1.5	1.8	1.2	0.8
Cd	0.8	0.5	0.5	0.4	0.2

Tableau A-5a

Concentrations (en ppm) en certains éléments traces mesurées dans la fraction silicatée des échantillons du forage RC14-88

Eléments	#0	#1
V	215	179
Cr	66.7	88.7
Mn	726	947
Co	18.1	21.4
Ni	32.0	50.3
Cu	55.1	65.1
Zn	89.7	121
Rb	8.2	11.0
Sr	173	146
Y	10.8	10.4
Cs	0.4	0.6
Ba	269	251
La	13.6	15.9
Ce	35.9	39.6
Pr	3.5	3.7
Nd	14.0	14.2
Sm	2.7	2.6
Eu	0.7	0.6
Gd	2.3	2.1
Tb	0.3	0.3
Dy	2.2	2.1
Ho	0.4	0.4
Er	1.3	1.2
Tm	0.2	0.2
Yb	1.3	1.3
Lu	0.2	0.2
Pb	8.1	10.8
Th	5.7	5.0
U	1.5	1.4
Cd	0.3	0.3

Tableau A-5b

Concentrations (en ppm) en certains éléments traces mesurées dans la fraction carbonatée des échantillons du forage RC14-88

Eléments	#0	#1
V	231	304
Cr	51.6	50.2
Mn	8715	9892
Co	93.2	80.5
Ni	169	344
Cu	474	798
Zn	459	5809
Rb	18.2	46.2
Sr	697	2694
Y	105	345
Cs	0.4	0.6
Ba	1045	2949
La	80.4	262
Ce	178	487
Pr	24.5	76.5
Nd	107	337
Sm	25.2	84.4
Eu	5.9	20.8
Gd	25.7	90.2
Tb	3.6	12.4
Dy	20.7	72.7
Ho	3.8	13.3
Er	10.0	35.4
Tm	1.3	4.7
Yb	8.1	29.8
Lu	0.3	1.4
Pb	221	412
Th	4.0	56.2
U	2.6	6.6
Cd	0.8	3.5

Tableau A-6a

Concentrations (en ppm) en certains éléments traces mesurées dans la fraction silicatée des échantillons du forage ODP 1202D (#0 à #7)

Eléments	#0	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
V	136	109	102	76.7	104	117	87.9	105
Cr	75.4	80.4	76.1	79.3	78.3	138	89.7	83.6
Mn	277	239	234	238	247	455	296	490
Co	9.3	10.9	10.7	10.4	10.9	21.3	13.3	13.1
Ni	30.7	33.1	32.4	32.3	33.4	61.5	40.2	37.3
Cu	17.1	18.9	18.3	17.8	18.7	30.1	18.1	18.9
Zn	74.4	87.8	86.6	79.1	101	149	95.0	90.8
Rb	17.3	82.9	46.6	119	115	46.9	134	113
Sr	46.9	84.7	85.4	90.5	86.3	117	86.1	95.5
Y	4.2	17.7	14.9	19.3	17.8	15.0	19.0	17.9
Cs	2.6	8.4	5.7	9.4	9.2	7.3	10.8	9.7
Ba	329	404	410	427	411	630	427	413
La	4.3	27.7	24.1	30.4	28.3	20.9	28.4	29.4
Ce	11.0	59.0	54.0	63.1	61.0	56.3	58.5	58.0
Pr	1.2	6.0	5.7	6.4	6.4	5.5	6.2	6.3
Nd	5.0	22.7	21.7	24.2	24.0	21.5	23.0	23.3
Sm	1.0	3.8	3.8	4.1	4.1	4.0	3.9	4.1
Eu	0.2	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Gd	0.9	3.0	2.9	3.3	3.1	3.2	3.2	3.2
Tb	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5
Dy	1.3	3.5	3.2	3.6	3.4	4.0	3.5	3.3
Ho	0.3	0.7	0.7	0.7	0.7	0.9	0.7	0.7
Er	0.9	2.0	1.9	2.1	2.0	2.5	2.1	1.9
Tm	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3
Yb	0.9	2.0	1.8	2.0	1.8	2.4	2.0	1.8
Lu	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3
Pb	6.9	9.7	9.7	8.2	10.4	17.5	9.0	12.8
Th	3.3	9.1	7.9	10.9	10.7	9.0	13.3	12.2
U	1.9	2.1	2.0	2.0	2.3	3.4	2.3	2.3
Cd	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1

Tableau A-6b

Concentrations (en ppm) en certains éléments traces mesurées dans la fraction carbonatée des échantillons du forage ODP 1202D (#0 à #7)

Eléments	#0	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
V	132	94.4	105	82.8	71.0	56.6	65.7	65.1
Cr	21.7	16.3	24.3	18.6	17.7	15.9	17.5	16.4
Mn	2387	1645	1969	1871	1834	2651	6235	3903
Co	38.8	31.8	38.7	35.9	31.7	27.0	27.1	30.7
Ni	55.1	41.4	57.3	50.1	42.9	31.3	31.0	34.2
Cu	86.4	74.1	93.9	71.0	61.5	56.3	76.9	75.3
Zn	230	212	372	298	391	112	147	105
Rb	16.1	13.5	15.7	14.0	12.5	9.8	12.7	10.6
Sr	735	457	646	616	474	303	614	372
Y	72.6	51.6	70.6	66.3	58.7	71.0	114	78.1
Cs	0.5	0.5	0.4	0.4	0.3	0.1	0.2	0.2
Ba	302	214	232	215	190	72.7	64.7	74.9
La	55.1	37.9	53.4	52.5	46.8	73.5	71.2	80.9
Ce	137	96.1	137	133	119	171	176	187
Pr	15.7	11.0	15.4	14.8	13.3	19.7	19.0	21.5
Nd	71.7	50.6	70.3	67.2	60.1	83.8	81.8	91.8
Sm	19.2	14.2	19.1	17.9	16.0	19.6	18.6	21.0
Eu	5.0	3.7	5.0	4.6	4.1	4.8	4.2	5.2
Gd	22.0	16.7	22.0	20.5	18.3	20.5	18.2	22.0
Tb	3.1	2.3	3.1	2.9	2.6	2.9	2.5	3.2
Dy	16.3	12.0	16.2	15.3	13.6	16.0	14.2	17.5
Ho	2.8	2.0	2.8	2.6	2.3	2.8	2.4	3.2
Er	6.4	4.6	6.3	6.1	5.3	6.6	5.9	7.4
Tm	0.8	0.6	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	1.0
Yb	4.8	3.4	4.7	4.4	4.0	4.9	4.3	5.6
Lu	0.8	0.5	0.7	0.7	0.6	0.7	0.6	0.9
Pb	379	303	360	284	226	140	138	143
Th	14.1	10.4	16.1	15.6	13.0	10.3	12.9	12.2
U	3.0	2.0	2.6	3.0	2.9	2.3	2.3	2.4
Cd	1.2	0.6	1.0	1.1	0.9	0.6	0.8	0.7

Tableau A-7a

Concentrations (en ppm) en certains éléments traces mesurées dans la fraction silicatée des échantillons du forage ODP 1202D (#8 à #15)

Eléments	#8	#9	#10	#11	#12	#13	#14	#15
V	96.0	101	84.8	106	90.1	106	128	96.9
Cr	85.6	82.2	74.3	86.1	88.4	90.2	98.5	86.7
Mn	295	286	234	292	354	366	331	290
Co	12.5	12.0	11.0	12.8	13.3	13.8	13.5	11.7
Ni	36.8	36.3	32.7	37.4	39.5	40.1	42.2	37.9
Cu	17.1	18.6	16.0	18.5	19.1	20.3	21.8	18.1
Zn	90.0	209	73.2	88.0	91.9	91.8	95.6	87.6
Rb	111	125	7.0	10.3	15.8	9.3	10.1	22.8
Sr	85.2	83.5	32.5	51.3	101	53.9	49.6	68.7
Y	17.4	17.0	2.1	5.3	6.7	5.8	3.7	6.0
Cs	10.1	9.5	0.4	0.6	1.7	0.5	0.5	4.2
Ba	419	391	301	362	429	316	354	361
La	26.5	26.0	1.8	4.3	11.5	5.4	3.2	5.6
Ce	53.3	53.1	6.1	16.7	36.6	20.5	14.8	25.3
Pr	5.7	5.6	0.8	1.4	3.5	1.9	1.3	1.7
Nd	21.1	20.9	3.9	6.0	14.6	8.0	5.8	7.3
Sm	3.7	3.4	0.8	1.3	2.6	1.7	1.3	1.5
Eu	0.7	0.7	0.2	0.3	0.5	0.4	0.3	0.3
Gd	3.0	2.8	0.7	1.2	2.1	1.5	1.0	1.3
Tb	0.5	0.5	0.1	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2
Dy	3.2	3.1	1.0	1.6	2.4	1.7	1.3	1.7
Ho	0.7	0.6	0.2	0.4	0.5	0.4	0.3	0.4
Er	2.0	1.8	0.6	1.0	1.4	1.1	0.9	1.1
Tm	0.3	0.3	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2
Yb	1.9	1.7	0.6	1.0	1.4	1.0	0.8	1.1
Lu	0.3	0.3	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2
Pb	9.2	9.3	10.4	11.1	13.1	15.3	12.9	8.8
Th	12.1	12.5	1.4	2.8	3.4	3.6	2.5	4.1
U	2.4	2.4	2.2	2.3	2.9	2.8	3.1	3.0
Cd	0.2	0.3	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2

Tableau A-7b

Concentrations (en ppm) en certains éléments traces mesurées dans la fraction carbonatée des échantillons du forage ODP 1202D (#8 à #15)

Eléments	#8	#9	#10	#11	#12	#13	#14	#15
V	44.9	72.3	37.5	61.0	54.0	35.9	36.2	69.2
Cr	27.9	44.0	13.8	21.3	32.4	14.7	15.0	41.5
Mn	3218	5107	2741	4788	3081	3613	2527	3527
Co	32.8	57.1	24.2	41.9	41.5	25.2	25.5	37.6
Ni	41.6	67.4	26.2	45.5	46.0	28.8	38.8	58.6
Cu	93.8	127	63.8	112	74.6	102	87.3	143
Zn	132	212	76.9	127	162	87.3	123	181
Rb	12.6	18.7	6.8	11.9	13.5	8.1	11.9	15.2
Sr	303	510	281	492	464	411	517	511
Y	-	-	-	-	-	-	-	-
Cs	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba	84.5	137	69.8	162	99.2	89.6	92.5	134
La	-	-	-	-	-	-	-	-
Ce	-	-	-	-	-	-	-	-
Pr	-	-	-	-	-	-	-	-
Nd	-	-	-	-	-	-	-	-
Sm	-	-	-	-	-	-	-	-
Eu	-	-	-	-	-	-	-	-
Gd	-	-	-	-	-	-	-	-
Tb	-	-	-	-	-	-	-	-
Dy	-	-	-	-	-	-	-	-
Ho	-	-	-	-	-	-	-	-
Er	-	-	-	-	-	-	-	-
Tm	-	-	-	-	-	-	-	-
Yb	-	-	-	-	-	-	-	-
Lu	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	132	208	67.9	131	118	75.1	93.1	156
Th	-	-	-	-	-	-	-	-
U	2.3	3.9	2.1	3.2	3.1	2.3	3.7	3.2
Cd	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A-8

Concentrations (en ppm) en certains éléments traces mesurées dans la fraction totale des échantillons de Taiwan (A : andésite ; S : sandstone ; C : conglomérat ; TP : terrasse du Fleuve Peinan). Les concentrations anormalement faibles mesurées notamment en alcalins, alcalino-terreux et Terres Rares sont probablement liées à une mise en solution partielle de ces éléments lors du traitement chimique des échantillons (cf. Chapitre II)

Eléments	A 1	A 2	S 1	S 2	C	TP 1	TP 2
V	76.2	74.0	64.5	47.7	22.0	32.0	39.7
Cr	1602	1871	2894	2157	1513	2075	2341
Mn	298	126	117	807	196	168	170
Co	6.8	10.8	8.4	11.0	4.4	8.1	5.7
Ni	6.9	24.3	38.5	34.1	10.7	23.3	16.0
Cu	20.3	24.2	19.7	18.0	10.2	22.8	13.3
Zn	68.8	23.8	50.7	54.2	31.2	41.1	40.9
Rb	0.01	0.13	0.59	3.12	2.19	1.14	1.77
Sr	32.0	55.5	1.1	74.4	29.6	12.8	8.9
Y	0.19	0.15	0.03	0.51	0.18	0.09	0.10
Cs	0.00	0.01	0.05	0.07	0.01	0.03	0.09
Ba	7.8	14.0	10.5	35.1	10.8	5.4	11.6
La	0.15	0.17	0.03	5.44	0.65	0.20	0.14
Ce	1.29	0.64	0.11	17.88	0.36	0.69	0.58
Pr	0.06	0.06	0.01	1.12	0.14	0.07	0.05
Nd	0.24	0.28	0.04	3.65	0.48	0.26	0.19
Sm	0.07	0.07	0.01	0.42	0.10	0.06	0.04
Eu	0.02	0.02	0.00	0.07	0.02	0.01	0.01
Gd	0.07	0.06	0.01	0.19	0.09	0.05	0.04
Tb	0.01	0.01	0.00	0.03	0.01	0.01	0.01
Dy	0.07	0.06	0.01	0.18	0.07	0.04	0.04
Ho	0.01	0.01	0.00	0.03	0.01	0.01	0.01
Er	0.03	0.03	0.01	0.10	0.04	0.02	0.02
Tm	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
Yb	0.04	0.03	0.01	0.09	0.03	0.02	0.02
Lu	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
Pb	9.8	10.5	11.5	11.6	5.9	14.5	10.5
Th	0.04	0.04	0.19	0.34	0.03	0.09	0.13
U	0.21	0.31	0.94	1.65	0.86	0.83	0.64
Cd	0.05	0.08	0.08	0.09	0.24	0.10	0.09

Tableau A-9

Concentrations (en ppm) en certains éléments traces mesurées dans la fraction totale (WR), lessivée (L, exprimées en µg par gramme d'échantillon) et résiduelle (R) du particulaire du Fleuve Peinan aux ponts Chih-shang, Tien-kwang, Pao-hua, Luanshan et Taitung

Eléments	Chih-shang			Tien-kwang			Pao-hua			Luanshan			Taitung		
	WR	L	R	WR	L	R	WR	L	R	WR	L	R	WR	L	R
V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	37.8	-	-	36.0	-	-	35.3	-	-	42.6	-	-	60.8
Mn	-	-	76.9	-	-	70.2	-	-	74.3	-	-	88.2	-	-	72.5
Co	-	-	3.9	-	-	3.8	-	-	3.8	-	-	4.4	-	-	4.3
Ni	-	-	11.5	-	-	10.9	-	-	10.8	-	-	13.6	-	-	18.0
Cu	36.0	14.8	8.3	-	3.7	8.7	32.2	20.6	7.9	-	7.0	10.0	34.3	5.0	11.3
Zn	51.6	12.1	35.4	-	7.2	35.2	82.2	42.5	39.0	-	12.4	46.4	54.0	8.6	49.8
Rb	20.7	-	1.7	-	-	1.3	16.7	-	1.8	-	-	2.1	23.9	-	2.4
Sr	40.6	-	1.3	-	-	0.4	70.4	-	0.5	-	-	0.5	62.3	-	0.5
Y	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cs	0.5	-	0.1	-	-	0.1	0.4	-	0.1	-	-	0.1	0.4	-	0.1
Ba	3.6	-	5.9	-	-	1.9	3.9	-	2.2	-	-	2.9	8.1	-	3.5
Pb	14.8	10.3	3.2	-	7.8	2.1	24.3	12.5	3.1	-	14.1	3.0	13.2	8.1	3.3
Th	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
U	2.1	-	0.7	-	-	0.7	1.7	-	0.7	-	-	0.8	2.1	-	0.7
Cd	0.4	0.1	0.2	-	0.1	0.1	1.0	0.3	0.1	-	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1

- ANNEXE B -

CONCENTRATIONS EN ELEMENTS

MAJEURS

Tableau B-1

Concentrations (en % d'oxydes) en éléments majeurs mesurées dans la fraction totale des échantillons du forage RC14-91. Les pourcentages de CO₂ total (CO_{2 tot.}) et de Carbone organique (C_{org.}) sont également reportés. Ces mesures ont été effectuées par le Service d'Analyse des Roches et Minéraux (SARM, Nancy)

Eléments	#0	#1	#2	#3	#4	#5
SiO ₂	58.1	59.4	57.4	56.6	59.6	56.9
Al ₂ O ₃	15.8	14.5	15.9	16.0	14.6	15.6
Fe ₂ O ₃	5.8	5.5	5.9	6.3	5.5	5.9
MgO	2.6	2.6	2.6	2.8	2.7	2.8
CaO	3.8	4.4	3.8	4.2	4.3	4.3
Na ₂ O	1.3	1.4	1.3	1.3	1.4	1.4
K ₂ O	3.3	2.9	3.2	3.2	3.0	3.2
TiO ₂	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
P ₂ O ₅	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
CO _{2 tot.}	5.4	5.3	5.2	5.3	5.3	5.6
C _{org.}	0.6	0.4	0.6	0.5	0.4	0.5

Tableau B-2

Concentrations (en % d'oxydes) en éléments majeurs mesurées dans la fraction totale des échantillons du forage VM28-313. Les pourcentages de CO₂ total (CO_{2 tot.}) et de Carbone organique (C_{org.}) sont également reportés. Ces mesures ont été effectuées par le Service d'Analyse des Roches et Minéraux (SARM, Nancy)

Eléments	#0	#1	#2	#3	#4	#5
SiO ₂	56.6	55.8	56.4	56.4	54.6	56.9
Al ₂ O ₃	18.2	17.6	17.8	17.1	17.3	16.6
Fe ₂ O ₃	6.5	6.6	6.6	6.7	6.3	6.3
MgO	2.9	3.0	2.9	3.1	2.9	2.7
CaO	2.6	3.8	2.7	3.5	4.8	4.2
Na ₂ O	1.5	1.6	1.4	1.4	1.4	1.4
K ₂ O	3.7	3.4	3.5	3.2	3.2	3.1
TiO ₂	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7
P ₂ O ₅	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
CO ₂ tot.	3.1	3.9	3.4	4.2	5.4	4.6
C org.	0.3	0.4	0.5	0.4	0.5	0.4

Tableau B-3

Concentrations (en % d'oxydes) en éléments majeurs mesurées dans la fraction totale des échantillons du forage VM33-95. Les pourcentages de CO₂ total (CO_{2 tot.}) et de Carbone organique (C_{org.}) sont également reportés. Ces mesures ont été effectuées par le Service d'Analyse des Roches et Minéraux (SARM, Nancy)

Eléments	#0	#1	#2
SiO ₂	66.5	61.3	62.7
Al ₂ O ₃	13.2	16.8	15.4
Fe ₂ O ₃	4.8	6.1	5.7
MgO	2.0	2.5	2.4
CaO	2.4	2.0	2.6
Na ₂ O	1.7	1.6	1.7
K ₂ O	2.4	3.4	3.0
TiO ₂	0.7	0.7	0.7
P ₂ O ₅	0.2	0.2	0.2
CO ₂ tot.	2.9	2.6	2.9
C org.	0.3	0.3	0.3

Tableau B-4

Concentrations (en % d'oxydes) en éléments majeurs mesurées dans la fraction totale des échantillons du forage MD9721-45. Les pourcentages de CO₂ total (CO_{2 tot.}) et de Carbone organique (C_{org.}) sont également reportés. Ces mesures ont été effectuées par le Service d'Analyse des Roches et Minéraux (SARM, Nancy)

Eléments	#0	#1	#2	#3	#4
SiO ₂	56.3	58.8	57.0	61.8	65.8
Al ₂ O ₃	13.2	12.0	13.5	10.9	9.1
Fe ₂ O ₃	5.3	4.6	5.4	4.2	3.4
MgO	2.3	2.2	2.4	1.8	1.5
CaO	7.3	7.8	7.2	7.4	8.1
Na ₂ O	1.4	1.4	1.6	1.5	1.3
K ₂ O	2.2	2.1	2.1	2.0	1.8
TiO ₂	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5
P ₂ O ₅	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
CO ₂ tot.	7.0	7.1	7.1	6.9	7.7
C org.	0.5	0.3	0.5	0.4	0.3

Tableau B-5

Concentrations (en % d'oxydes) en éléments majeurs mesurées dans la fraction totale des échantillons du forage RC14-88. Les pourcentages de CO₂ total (CO_{2 tot.}) et de Carbone organique (C_{org.}) sont également reportés. Ces mesures ont été effectuées par le Service d'Analyse des Roches et Minéraux (SARM, Nancy)

Eléments	#0	#1
SiO ₂	55.3	54.6
Al ₂ O ₃	17.8	17.8
Fe ₂ O ₃	8.3	7.9
MgO	3.7	3.6
CaO	4.4	4.8
Na ₂ O	2.2	1.9
K ₂ O	2.3	2.3
TiO ₂	0.8	0.7
P ₂ O ₅	0.2	0.2
CO ₂ tot.	1.2	1.2
C org.	0.2	0.1

Tableau B-6

Concentrations (en % d'oxydes) en éléments majeurs mesurées dans la fraction totale des échantillons du forage ODP 1202D (#0 à #7). Les pourcentages de CO₂ total (CO_{2 tot.}) et de Carbone organique (C_{org.}) sont également reportés. Ces mesures ont été effectuées par le Service d'Analyse des Roches et Minéraux (SARM, Nancy)

Eléments	#0	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
SiO ₂	58.7	58.3	57.9	58.3	58.7	58.3	56.0	58.3
Al ₂ O ₃	16.1	16.6	16.6	15.9	15.8	16.4	16.4	15.7
Fe ₂ O ₃	6.4	6.4	6.3	6.2	6.2	6.7	6.8	6.6
MgO	2.5	2.5	2.6	2.6	2.6	2.6	2.7	2.7
CaO	3.5	3.7	3.3	3.6	3.4	2.4	2.7	3.0
Na ₂ O	1.5	1.5	1.6	1.7	1.6	1.6	1.5	1.5
K ₂ O	3.1	3.2	3.2	3.1	3.0	3.1	3.1	3.0
TiO ₂	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
P ₂ O ₅	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2
CO ₂ tot.	5.1	4.9	4.8	5.0	4.8	4.0	4.6	4.5
C org.	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5

Tableau B-7

Concentrations (en % d'oxydes) en éléments majeurs mesurées dans la fraction totale des échantillons du forage ODP 1202D (#8 à #15). Les pourcentages de CO₂ total (CO_{2 tot.}) et de Carbone organique (C_{org.}) sont également reportés. Ces mesures ont été effectuées par le Service d'Analyse des Roches et Minéraux (SARM, Nancy)

Eléments	#8	#9	#10	#11	#12	#13	#14	#15
SiO ₂	56.4	57.5	59.7	58.3	60.2	58.4	53.5	55.4
Al ₂ O ₃	16.7	15.9	15.2	16.1	14.2	15.0	17.1	16.1
Fe ₂ O ₃	6.9	6.7	6.4	6.5	6.0	6.3	6.7	6.5
MgO	2.8	2.7	2.5	2.7	2.6	2.7	2.8	2.8
CaO	2.8	2.8	2.9	2.9	3.7	3.8	4.6	4.4
Na ₂ O	1.3	1.6	1.5	1.4	1.6	1.5	1.4	1.4
K ₂ O	3.2	3.0	2.8	3.0	2.7	2.8	3.3	3.0
TiO ₂	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8
P ₂ O ₅	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
CO ₂ tot.	4.5	4.4	4.0	4.3	4.6	4.7	5.6	5.8
C org.	0.6	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5

Tableau B-8

Concentrations (en % d'oxydes) en éléments majeurs mesurées dans la fraction totale des échantillons de Taiwan (A : andésite ; S : sandstone ; C : conglomérat ; TP : terrasse du Fleuve Peinan). Les pourcentages de CO₂ total (CO_{2 tot.}) et de Carbone organique (C_{org.}) sont également reportés. Ces mesures ont été effectuées par le Service d'Analyse des Roches et Minéraux (SARM, Nancy)

Eléments	A 1	A 2	S 1	S 2	C	TP 1	TP 2
SiO ₂	59.6	62.8	60.7	57.0	52.2	70.6	72.7
Al ₂ O ₃	18.6	17.6	17.4	12.3	7.1	11.7	11.8
Fe ₂ O ₃	4.7	3.9	6.3	5.5	2.8	4.6	4.0
MgO	2.9	2.8	2.4	2.0	2.0	1.3	1.0
CaO	5.4	5.3	1.2	9.1	17.4	3.0	2.3
Na ₂ O	4.5	4.8	1.6	1.3	1.1	1.8	1.7
K ₂ O	0.2	0.5	3.2	1.8	1.4	1.9	2.0
TiO ₂	0.4	0.4	0.8	0.6	0.5	0.6	0.6
P ₂ O ₅	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2
CO ₂ tot.	0.8	< 0.1	2.5	7.7	14.5	2.9	1.4
C org.	< 0.1	< 0.1	0.4	0.2	< 0.1	0.2	0.1

- ANNEXE C -

ANALYSE DU ²³⁰TH EN EXCES

Introduction

Notre objectif a été d'établir un cadre chronologique au forage ODP 1202D, qui, jusqu'à la fin de ma troisième année de thèse, était inexistant. Compte tenu de l'échelle de temps qui nous intéresse (quelques dizaines de milliers d'années) une des méthodes utilisables est l'approche U-Th qui permet de déterminer des taux de sédimentation moyens (e.g., Bacon, 1984; Francois et al., 1993). Cependant, un certain nombre de paramètres environnementaux semblent défavorables à l'utilisation de cette technique (faible colonne d'eau, flux terrigène fort) sur le forage ODP 1202D.

La méthode U-Th se base sur la décroissance radioactive en fonction du temps de l'excès de ^{230}Th présent dans les sédiments au moment du dépôt. Le ^{230}Th se désintègre en ^{226}Ra avec une demi-vie de 75 380 ans (Firestone et al., 1999). En partant de l'hypothèse que l'excès de ^{230}Th est constant dans le temps, il suffit de mesurer l'excès de ^{230}Th actuel (échantillon de surface), de mesurer l'excès de ^{230}Th sur un échantillon plus profond, et de déterminer, grâce à la loi de décroissance radioactive, la vitesse de sédimentation moyenne entre ces deux échantillons.

Nous avons analysé l'échantillon de surface (#0) du site ODP 1202D, de façon à s'assurer, avant d'envisager des analyses sur des échantillons plus profonds, que l'excès de ^{230}Th était suffisamment important pour qu'une courbe de décroissance radioactive avec la profondeur soit réalisable sur ce forage.

I- Le Thorium 230

I.1- Origine

Le ^{230}Th dans les sédiments marins a pour origine trois sources principales :

- **Le matériel terrigène** : ce ^{230}Th , dit ^{230}Th détritique ($^{230}\text{Th}_{\text{det}}$), provient des argiles contenant du ^{230}Th en équilibre séculaire avec l'Uranium détritique (l'activité du ^{230}Th et du ^{234}U étant égale à l'activité de leur père ^{238}U). L'activité du $^{230}\text{Th}_{\text{det}}$ reste donc constante au cours du temps car il se trouve en équilibre séculaire avec l'Uranium détritique ($^{238}\text{U}_{\text{det}}$).
- **L'Uranium authigène** : ce ^{230}Th , s'il existe, est dit ^{230}Th radiogénique ($^{230}\text{Th}_{\text{rad}}$). Il provient de la désintégration radioactive de l'Uranium authigène (U_{auth}) précipité dans la colonne d'eau sous des conditions réductrices. En effet, en milieu anoxique, l'Uranium passe de sa forme soluble U^{+6} à sa forme réactive vis-à-vis des particules U^{+4} , et précipite donc rapidement. Cet Uranium authigène, incorporé aux sédiments, fabrique ensuite du $^{230}\text{Th}_{\text{rad}}$ par décroissance radioactive. L'activité du $^{230}\text{Th}_{\text{rad}}$ formé par son père $^{234}\text{U}_{\text{auth}}$ augmente donc au cours du temps.
- **La colonne d'eau** : ce ^{230}Th , s'il existe, est dit ^{230}Th en excès ($^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$). Il se forme dans la colonne d'eau par désintégration de son père ^{234}U soluble dans l'eau de mer. Contrairement à l'uranium, Le ^{230}Th a une forte affinité pour les particules marines. Il est donc très rapidement adsorbé à la surface des particules qui sédimentent dans la colonne d'eau (Anderson et al., 1983). L'activité du $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ décroît donc au cours du temps.

I.2- Principe de l'analyse du Th en excès

Le ^{230}Th mesuré dans les sédiments marins ($^{230}\text{Th}_{\text{mes}}$) est donc la somme du ^{230}Th détritique ($^{230}\text{Th}_{\text{det}}$), et, s'ils existent, du ^{230}Th radiogénique ($^{230}\text{Th}_{\text{rad}}$) et du ^{230}Th qui précipite dans la colonne d'eau ($^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$) :

$$^{230}\text{Th}_{\text{mes}} = ^{230}\text{Th}_{\text{ex}} + ^{230}\text{Th}_{\text{det}} + ^{230}\text{Th}_{\text{rad}}$$

On obtient donc le ^{230}Th en excès via l'équation :

$$^{230}\text{Th}_{\text{ex}} = ^{230}\text{Th}_{\text{mes}} - ^{230}\text{Th}_{\text{det}} - ^{230}\text{Th}_{\text{rad}}$$

I.2.1- ^{230}Th mesuré

Le $^{230}\text{Th}_{\text{mes}}$ est connu : il s'agit de la valeur mesurée directement par spectrométrie alpha.

I.2.2- ^{230}Th détritique

Le $^{230}\text{Th}_{\text{det}}$ étant théoriquement en équilibre séculaire avec l' $^{238}\text{U}_{\text{det}}$, nous pouvons retrouver sa valeur en mesurant celle de l' $^{238}\text{U}_{\text{det}}$, via la mesure du ^{232}Th . En effet, le ^{232}Th est un élément caractéristique du matériel détritique (fixé dans le réseau cristallin). Sa concentration dans l'eau de mer est négligeable. Donc toute la quantité de ^{232}Th mesurée dans les sédiments reflète la contribution de la phase détritique. Connaissant le rapport $^{238}\text{U}_{\text{det}}/^{232}\text{Th}$, il est alors possible d'en déduire la concentration en $^{238}\text{U}_{\text{det}}$:

$$\frac{^{238}\text{U}_{\text{det}}}{^{232}\text{Th}} = a \rightarrow ^{238}\text{U}_{\text{det}} = a \cdot ^{232}\text{Th}$$

Le rapport a est compris généralement entre 0.5 et 1 (Dezileau, 2000; Dezileau et al., 2000). Nous pouvons donc calculer la valeur de l' $^{238}\text{U}_{\text{det}}$ après avoir mesuré par spectrométrie alpha la concentration en ^{232}Th . Pour des concentrations en $^{238}\text{U}_{\text{det}}$ dans les sédiments de l'ordre de 1 à 2dpm/g, nous pouvons considérer que cet Uranium est purement d'origine détritique.

I.2.3- ^{230}Th radiogénique

En supposant que le rapport $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ de l'eau de mer est proche de 1, nous pouvons écrire:

$$^{230}\text{Th}_{\text{rad}} = ^{238}\text{U}_{\text{auth}} (1 - e^{-\lambda t})$$

L' $^{238}\text{U}_{\text{auth}}$ est calculé en soustrayant l' $^{238}\text{U}_{\text{det}}$ de l' $^{238}\text{U}_{\text{mes}}$ dans le sédiment suivant l'équation :

$$^{238}\text{U}_{\text{auth}} = ^{238}\text{U}_{\text{mes}} - a \cdot ^{232}\text{Th}$$

II- Méthode analytique

Nous avons utilisé la spectrométrie alpha pour mesurer les isotopes de l'Uranium et du Thorium. En spectrométrie alpha, il est nécessaire d'effectuer un traitement chimique qui va efficacement extraire ces deux éléments de notre échantillon et cela pour deux raisons :

- Les énergies d'émission des isotopes de l'Uranium et du Thorium étant très proches, il est indispensable de les séparer pour permettre leur comptage.

- Les particules alpha (α) ont un parcours très faible dans la matière : ainsi, plus les sources potentielles de radioactivité seront propres (et n'auront donc pas tendance à « piéger » le signal), plus les pics seront nets et plus la concentration en radioélément sera facilement quantifiable.

II.3- Protocole chimique d'extraction et de dépôt de l'U et du Th

Le protocole chimique, effectué dans la salle des déséquilibres radioactifs du laboratoire DL de Montpellier (Photo A-1), se déroule en cinq étapes.

Photo A-1

Présentation de la salle U-Th, laboratoire DL, Montpellier



II.3.1- Préparation du sédiment

Le sédiment a été préalablement séché dans un four, puis broyé dans un mortier en agate. La quantité à attaquer a ensuite été pesée très précisément (1.507g).

II.3.2- Dissolution du sédiment

L'échantillon est dissous dans un mélange d'acide chlorhydrique (HCl 8N) et d'acide nitrique (HNO₃ 8N). On ajoute ensuite une quantité connue d'un traceur contenant de l'²³²U et du ²³⁸Th, d'activités respectives 4.72dpm/g et 4.85dpm/g. Ce traceur permettra de déterminer par la suite le rendement chimique et la concentration en U et Th de l'échantillon. Il s'en suit une seconde attaque à l'acide perchlorique concentré (HClO₄), permettant de détruire la matière organique. Enfin, une troisième attaque à l'aide d'acide fluorhydrique (HF) permet de dissoudre la fraction silicatée par formation d'hexafluorure de silicium gazeux.

II.3.3- Précipitation des hydroxydes

Les éléments tels que le Fer, le Manganèse, l'Aluminium, l'Uranium et le Thorium forment des précipités d'hydroxydes par l'ajout d'ammoniaque concentrée (NH₄OH). La solution obtenue est centrifugée, le culot des hydroxydes étant ensuite rincé à l'eau distillée afin d'éliminer les ions d'ammonium (NH₄⁺) qui nuisent à la fixation des ions sur la résine lors de l'étape suivante.

II.3.4- Séparation des fractions U et Th

La séparation des fractions est réalisée à l'aide d'une résine échangeuse d'ions du type DOWEX 1×8 (100-200 mesh). Le culot des hydroxydes obtenu précédemment est dissous dans l'acide nitrique 7N. Avant le passage de la solution sur la résine, la colonne est préalablement conditionnée en HNO₃ 7N.

- Le Fe et l'Al sont élués avec 30ml d'acide nitrique 7N, tandis que l'U et le Th sont retenus sur la colonne.
- L'U et le Th sont ensuite élués avec 12ml d'H₂O et 12 ml d'HCl 8N. la fraction récupérée est mise à évaporer puis reprise dans 1 ml d'HNO₃ 7N.
- Un second passage sur résine permet de purifier cette fraction : élimination du Fe et de l'Al restant, puis élution de la fraction purifier à l'aide d'H₂O et d'HCl 8N. La fraction est mise à évaporer, puis dissoute dans 0.5 ml d'HCl 8N.
- Les fractions U et Th sont séparées à l'aide d'un passage sur résine conditionnée en HCl 8N. 2 volumes de colonnes d'HCl 8N permettent d'éluier le Th, tandis que 3 volumes de colonnes d'H₂O permettent de récupérer l'U.

II.3.5- Dépôt des fractions U et Th

Une fois les fractions U et Th séparées et évaporées, le dépôt de ces fractions sur un disque en acier inox se fait par électrodéposition. Le principe de l'électrodéposition est très simple: c'est une électrolyse. Il s'agit de réactions redox qui sont déclenchées par une source de courant. L'objet qui doit subir un traitement (ici le disque) représente la cathode. L'anode est constituée par le même métal que la cathode. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique : les fractions U et Th, déposées chacune sur un disque, sont mises en solution dans 0.4 ml de d'acide sulfurique (H₂SO₄), 3 ml d'H₂O, le tout étant ensuite ajusté à pH = 2 avec de l'ammoniaque NH₄OH 1N Suprapur.

La solution obtenue de sulfate d'ammonium ((NH₄)₂SO₄ 1M à pH = 2) est transférée dans la cellule d'électrodéposition : l'électrolyse peut commencer. Elle va durer environ 2 heures, les disques étant ensuite rincés à l'aide d'ammoniaque 0.1N et d'éthanol à pH=8 puis séchés. Les disques sont alors prêts pour le comptage en détecteur alpha.

II.4- Analyse en spectrométrie alpha

Le spectromètre alpha comprend quatre chambres de comptage équipées de détecteurs en cristal de Silicium. Le signal électrique est élaboré à partir de la collecte des électrons et des trous créés tout au long de la trajectoire de la particule dans le Silicium. Les disques sont introduits dans les chambres de comptage, la collecte des charges exigeant de placer le milieu du détecteur sous vide dans un champ électrique où la tension entre les électrodes est de l'ordre de 50V.

III- Dépouillement des spectres et calculs d'activité

Le comptage a duré environ 2 mois. Le nombre de coups d'²³⁸U, ²³⁴U et ²³²U (traceur) et de ²³⁸Th (traceur), ²³²Th et ²³⁰Th ont été mesurés.

III.1- Rendement chimique

Soit NCT le nombre de coups net du traceur (nombre de coups brut moins le bruit de fond), AT l'activité du traceur, V le volume (en ml) du traceur introduit dans l'échantillon et t le temps de comptage (en minute), nous pouvons alors calculer le rendement chimique n :

$$n = \frac{NCT}{t \times 0.25 \times AT \times V}$$

Les détecteurs alpha sont des semi-conducteurs avec un rendement de 25%. Ce qui explique le facteur de correction 0.25 appliqué à cette équation. Le rendement chimique a été estimé à 37% pour l'Uranium et 33% pour le Thorium.

III.2- Calcul des activités

Pour l'Uranium (^{238}U et ^{234}U), nous utilisons l'équation suivante :

$$\text{Activité}_{(\text{U})} = \frac{\text{NCU} \times \text{AT}_{232}}{\text{NCT}_{232} \times m}$$

Avec :

NCU correspond au nombre de coups net de l' ^{238}U ou de l' ^{234}U .

AT_{232} correspond à l'activité du traceur ^{232}U multipliée par le volume (en ml) de traceur ajouté dans la solution.

NCT_{232} correspond au nombre de coups du traceur ^{232}U .

m correspond au poids de l'échantillon (en g).

De la même façon, nous utilisons l'équation suivante pour le Thorium (^{232}Th et ^{230}Th) :

$$\text{Activité}_{(\text{Th})} = \frac{\text{NCTh} \times \text{AT}_{228}}{\text{NCT}_{228} \times m}$$

Avec :

NCTh correspond au nombre de coups net de l' ^{232}Th ou de l' ^{230}Th .

AT_{228} correspond à l'activité du traceur ^{228}Th multipliée par le volume (en ml) de traceur ajouté dans la solution.

NCT_{228} correspond au nombre de coups du traceur ^{228}Th : ces derniers sont calculés en soustrayant au nombre de coups brut mesuré sur le ^{228}Th le nombre de coups mesuré sur le ^{232}Th et 7% du nombre de coups mesuré sur le pic du ^{224}Ra . Ces soustractions sont indispensables, d'une part car les raies d'observation du ^{228}Th et ^{232}Th sont très proches, et interfèrent entre elles, et d'autre part parce que le ^{228}Th a une courte période de vie et se désintègre en ^{224}Ra . L'énergie du ^{224}Ra est très proche de celle du ^{228}Th . Il est donc susceptible d'ajouter un bruit de fond non négligeable au pic de ce dernier.

m correspond au poids de l'échantillon (en g).

III.3- Résultats

Nous avons obtenus les résultats suivants :

$$^{238}\text{U} = 1.46 \text{ dpm/g} \quad \text{et} \quad ^{234}\text{U} = 1.51 \text{ dpm/g}$$

$$^{232}\text{Th} = 2.87 \text{ dpm/g} \quad \text{et} \quad ^{230}\text{Th} = 1,68 \text{ dpm/g}$$

Sachant que :
$$^{230}\text{Th}_{\text{ex}} = ^{230}\text{Th}_{\text{mes}} - a \ ^{232}\text{Th}$$

En prenant pour a une valeur minimum de 0.5, on obtient :

$$^{230}\text{Th}_{\text{ex}} = 1.68 - (0.5 \times 2.87)$$

Soit :
$$^{230}\text{Th}_{\text{ex}} = 0.245 \text{ dpm/g}$$

Cet excès de ^{230}Th est très faible, et confirme donc les doutes que nous avons avant d'effectuer cette analyse : en effet, un certain nombre de paramètres environnementaux semblaient défavorables à l'utilisation de cette technique, notamment la faible colonne d'eau (moins de 1500m de bathymétrie) qui ne favorise donc pas le dépôt d'une quantité importante de ^{230}Th en excès, et un flux terrigène très fort qui dilue fortement la quantité déjà faible de ^{230}Th en excès.

Compte tenu que sur l'échantillon de surface l'excès de ^{230}Th est très faible, nous n'avons donc pas continué les analyses sur des échantillons plus profonds. Ces échantillons auraient présenté un excès de ^{230}Th encore plus faible. Aucune interprétation en termes de taux de sédimentation n'aurait donc pu ressortir de ces analyses.

RESUME

Les rapports isotopiques en Sr et Pb dans la fraction terrigène de sédiments marins nous permettent d'identifier les variations spatiales actuelles des apports sédimentaires autour de Taiwan : nous mettons en évidence l'augmentation progressive des apports de Taiwan (de 60% au Sud à 100% à la hauteur de Taiwan). Ces apports sont ensuite, au Nord-Est de l'île, dilués (50-60%) par du matériel de type Loess et particulaire du Fleuve Yangtze. De plus, les analyses des isotopes du Zn effectuées sur des échantillons représentatifs de Taiwan indiquent un enrichissement en isotopes lourds, qui est également observé dans la fraction silicatée de sédiments marins identifiés par les signatures isotopiques Sr-Pb comme provenant essentiellement de l'érosion de cette Chaîne.

A l'échelle des derniers 35ka, d'importantes variations isotopiques en Sr-Pb (terrigené) et en Cu-Zn (carbonate) sont enregistrées dans les échantillons du forage ODP 1202D (Bassin d'Okinawa). Les isotopes du Sr et du Pb mettent en évidence une augmentation des apports lœssiques durant la période du Younger Dryas : cette augmentation est reliée à une intensification de la mousson d'hiver, engendrant des vents plus forts provenant du continent asiatique. Parallèlement, les fractionnements isotopiques importants du Cu et du Zn enregistrés depuis 6.9ka seraient liés à l'incorporation préférentielle des isotopes légers par l'activité biologique dans la zone euphotique. Ainsi, les faibles fractionnements isotopiques mesurés dans les échantillons du Younger Dryas seraient dus à un mélange entre les eaux de surfaces et les eaux plus profondes du fait de l'intensification des vents, provoquant ainsi une homogénéisation isotopique.

Sedimentation around Taiwan orogen since 35ka: sedimentary (Sr-Pb-Zn isotopes) and environmental (Cu-Zn isotopes) variations

ABSTRACT

The Sr and Pb data of silicate fraction of marine sediments allow us to propose a model of present-day sedimentary input variations around Taiwan orogen: from South to North, we observe a progressive increase of Taiwan sedimentary contributions, which are then diluted, in the North-East of Taiwan, by Loess and Yangtze material. Moreover, this study reports the particular characteristics of Taiwan Zn isotopic compositions, since all the Taiwan samples present isotopic values heavier than those available in the literature for terrigenous material. This feature is also observed on marine sediments which result from Taiwan sedimentary inputs. These results suggest the possible use of Zn isotopes as tracer of material.

Significant variations of Sr-Pb (terrigenous) and Cu-Zn (carbonaceous) are recorded in the ODP core samples (Okinawa Basin) since 35ka. The Sr and Pb isotopic compositions highlight the strong influence of Chinese Loess contributions during the Younger Dryas-type event which suggests an intensification of the winter Asian monsoon. Accordingly, we suggest that the significant Cu and Zn fractionations recorded since 6.9ka reflect the preferential absorption of light isotopes by biological processes. Thus, the low values (similar to crustal signature) measured in the Younger Dryas samples are probably due to the replenishment of surface water by deep water during a period of strong trade winds, which have prevented the development of deep and permanent thermocline.

DISCIPLINE : Sciences de la Terre / Géochimie

MOTS-CLEFS : sources sédimentaires, variations climatiques, sédiments marins, ODP 1202, Taiwan, isotopes du Strontium et du Plomb, isotopes du Cuivre et du Zinc, éléments traces et majeurs

Laboratoire DYNAMIQUE DE LA LITHOSPHERE (UMR 5573)
- Université Montpellier II - Place Eugène Bataillon - 34095 Montpellier Cedex 05 -