



**HAL**  
open science

# Recherche de signatures isotopiques dans les sédiments marins de l'explosion d'une supernova proche du system solaire

Caroline Fitoussi

► **To cite this version:**

Caroline Fitoussi. Recherche de signatures isotopiques dans les sédiments marins de l'explosion d'une supernova proche du system solaire. Astrophysique [astro-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2006. Français. NNT: . tel-00125431

**HAL Id: tel-00125431**

**<https://theses.hal.science/tel-00125431>**

Submitted on 19 Jan 2007

**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.



**UNIVERSITÉ  
PARIS-SUD 11**

**CSNSM**

CENTRE DE SPECTROMETRIE NUCLEAIRE  
ET DE SPECTROMETRIE DE MASSE

**UNIVERSITE DE PARIS-SUD  
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

**THESE**

présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR EN SCIENCES  
DE L'UNIVERSITE PARIS XI - ORSAY**

par

**Caroline Fitoussi**

Sujet:

**Recherche de signatures isotopiques dans les sédiments marins de  
l'explosion d'une supernova proche du système solaire**

Soutenue le **12 Juin 2006** devant la Commission d'Examen:

<b>Grant Raisbeck</b>	Directeur de thèse
<b>David Lunney</b>	Co-directeur de thèse
<b>Jean-Pierre Valet</b>	Rapporteur
<b>Eric Viollier</b>	Rapporteur
<b>Gunther Korschinek</b>	Examineur
<b>Bernard Berthier</b>	Président

## **Résumé**

Un pic de  $^{60}\text{Fe}$  récemment observé dans une croûte ferromanganésienne a été interprété comme la trace de l'explosion d'une supernova qui aurait explosé, suffisamment proche du système solaire pour qu'elle puisse y déposer son empreinte sur la Terre, il y a  $2.8 \pm 0.4$  millions d'années (Myr). Pour confirmer cette interprétation, d'une part avec une meilleure résolution temporelle, d'autre part en ayant accès à la mesure simultanée d'autres isotopes dans différentes phases géochimiques, les sédiments marins sont un outil particulièrement adapté. Ce travail a pour objectif de rechercher dans les sédiments marins les résidus de cette supernova sous forme d'anomalies isotopiques. Les trois principaux noyaux auxquels nous nous sommes intéressés sont l' $^{129}\text{I}$ , le  $^{60}\text{Fe}$ , et l' $^{26}\text{Al}$ , tous trois mesurés sous forme de rapports isotopiques par Spectrométrie de Masse par Accélérateur (SMA). Quantifier le flux des noyaux correspondant à la signature de cette supernova permettrait de mieux contraindre les modèles théoriques de nucléosynthèse stellaire. Ces résidus sont des isotopes produits par une séquence de combustions hydrostatiques pendant l'évolution stellaire et/ou par nucléosynthèse explosive lors de l'explosion de la supernova. Les conditions qui règnent au moment de l'explosion (température, densité de neutrons) permettent de penser que les supernovae pourraient être le site astrophysique du processus r.

L'étude en  $^{129}\text{I}$  a montré que la mesure de rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  pré-anthropogéniques nécessite un contrôle très strict des différentes sources possibles de contaminations en  $^{129}\text{I}$ , et ce d'autant plus lorsque l'on travaille avec de petites quantités d'iode (quelques microgrammes). Cette étude a permis de révéler un écart de plusieurs ordres de grandeurs entre la valeur pré-anthropogénique théorique et expérimentale du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dans le milieu marin. Les mesures SMA en  $^{60}\text{Fe}$  et  $^{26}\text{Al}$  ont permis d'établir, dans la phase authigène des sédiments marins, l'absence de signal en  $^{60}\text{Fe}$  sur la zone temporelle correspondant au signal observé dans la croûte Fe-Mn (2.4-3.2 Myr), ainsi qu'en  $^{26}\text{Al}$  de 2.6 à 3.2 Myr.

## **Abstract**

The recent observation of an  $^{60}\text{Fe}$  peak in a deep-sea ferromanganese crust has been interpreted as due to a supernova explosion relatively close to the solar system  $2.8 \pm 0.4$  Myr ago. To confirm this interpretation with better time-resolved measurements, and the simultaneous access, on the same sample, to other isotopes and geochemical phases, marine sediments seem to be a tool of choice. The objective of this work was to search for isotopic anomalies which would be characteristic for residues of this supernova. More specifically,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{60}\text{Fe}$ , and  $^{26}\text{Al}$  have been investigated, being measured by Accelerator Mass Spectrometry (AMS). Quantifying these nuclides' fluxes would help constrain stellar nucleosynthesis models. These residues are isotopes initially produced during hydrostatic and/or explosive nucleosynthesis. The physical conditions during the explosion (temperature, neutron density) are such that supernovae are thought to be good candidates for the astrophysical site of the r-process.

The  $^{129}\text{I}$  study showed that measurement of pre-anthropogenic  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ratios need a very strict control of the various potential  $^{129}\text{I}$  sources, especially when working with small quantities (micrograms) of iodine. This study revealed that the expected pre-anthropogenic  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ratio for pre-nuclear samples in the marine environment shows a large discrepancy between theoretical calculations and experimental measurements.  $^{60}\text{Fe}$  and  $^{26}\text{Al}$  measurements allow us to conclude that, in the authigenic phase of the marine sediments, there is no  $^{60}\text{Fe}$  anomaly in the time interval defined by the signal found on the Fe-Mn crust (from 2.4 to 3.2 Myr), and no  $^{26}\text{Al}$  anomaly from 2.6 to 3.2 Myr.

# Sommaire

---

<b>Introduction</b> .....	5
<b>Chapitre I</b> .....	7
<b>Explosions de supernovae proche du Système Solaire</b> .....	7
1. Les Supernovae .....	9
2. Etat de l'art .....	18
2.1 <i>Explosions de supernovae dans la Voie Lactée</i> .....	18
2.2 <i>Résultat expérimental: <math>^{60}\text{Fe}</math> dans une croûte ferromanganésienne</i> .....	20
2.3 <i>Avantages de l'étude dans les sédiments marins</i> .....	21
3. Isotopes candidats et processus nucléaires associés de production de ces noyaux .....	22
3.1 <i>L' <math>^{129}\text{I}</math></i> .....	22
3.2 <i>Le <math>^{244}\text{Pu}</math></i> .....	23
3.3 <i>Le <math>^{60}\text{Fe}</math></i> .....	23
3.4 <i>L' <math>^{26}\text{Al}</math></i> .....	24
<b>Chapitre II</b> .....	27
<b>La spectrométrie de masse par accélérateur</b> .....	27
1. Comparaison avec la spectrométrie de masse classique .....	29
2. Le Tandétron .....	29
2.1 <i>La source</i> .....	29
2.2 <i>L'aimant d'injection</i> .....	31
2.3 <i>L'accélérateur</i> .....	31
2.4 <i>Le système d'analyse</i> .....	33
2.5 <i>Le détecteur</i> .....	34
2.6 <i>Mesure SMA</i> .....	34
3. Le spectromètre de masse par accélérateur de Garching (Munich) .....	35

<b>Chapitre III .....</b>	<b>39</b>
<b>Protocole expérimental, Chimie et géochimie de I, Fe, et Al dans les sédiments marins et croûtes Fe-Mn dans le cadre de la recherche de traces de SNe .....</b>	<b>39</b>
1. L'iode .....	41
1.1 Géochimie de l'iode dans le milieu marin .....	41
1.2 L' <sup>129</sup> I .....	44
1.3 Chimie .....	45
1.3.1 Extraction de l'iode du sédiment .....	46
1.3.2 Chimie de purification .....	49
1.3.3 Concentration sous forme solide .....	51
1.4 Contaminations en <sup>129</sup> I .....	54
1.4.1 Contamination de la manipulation .....	54
1.4.2 Contamination de l'échantillon de sédiment .....	55
2. Le Fer et l'Aluminium .....	59
2.1 Géochimie des croûtes Fe-Mn .....	59
2.2 Croûte Fe-Mn VA 13/2 .....	60
3. Procédure d'extraction et de séparation de l'Iode, et du Fe et Al authigènes dans les sédiments marins .....	61
<b>Chapitre IV .....</b>	<b>65</b>
<b>Résultats .....</b>	<b>65</b>
1. Prédictions théoriques des signatures en <sup>60</sup> Fe, <sup>26</sup> Al, et <sup>129</sup> I .....	67
1.1 Le <sup>60</sup> Fe .....	68
1.2 L' <sup>26</sup> Al .....	70
1.3 L' <sup>129</sup> I .....	73

2. Mesures SMA sur le sédiment issu de la campagne ODP 162, site 985 .....	77
2.1 <i>Situation géographique du site</i> .....	77
2.2 $^{60}\text{Fe}$ .....	77
2.3 $^{26}\text{Al}$ .....	81
2.4 <i>Datation</i> .....	84
2.5 <i>Conséquences sur la zone d'échantillonnage</i> .....	102
<b>Conclusion et perspectives.....</b>	<b>107</b>
<b>Abréviations utilisées .....</b>	<b>111</b>
Bibliographie .....	113
Annexe 1 .....	121
Annexe 2 .....	139
Annexe 3 .....	143

## Introduction

Les prédictions semi-empiriques astrophysiques actuelles permettent de tracer la probabilité qu'une supernova ait explosé proche du système solaire dans les dix derniers millions d'années [Maiz-Apellaniz, 2001]. Cette probabilité est calculée comme étant maximum il y a 2 à 3 millions d'années. Par ailleurs, un excès de  $^{60}\text{Fe}$  récemment observé dans une croûte ferromanganésienne a été interprété comme la trace de l'explosion d'une supernova il y a  $2.8 \pm 0.4$  millions d'années [Knie et al., 2004]. A partir de ces données, il paraît intéressant de confirmer cette interprétation, d'une part avec une meilleure résolution temporelle, d'autre part en ayant accès à la mesure simultanée d'autres isotopes, dans différentes phases géochimiques, ce qui fait des sédiments marins un outil particulièrement adapté.

Ce travail a donc pour objectif de détecter dans les sédiments marins les résidus d'une supernova (SN) qui aurait explosé, il y a deux à trois millions d'années, suffisamment proche du système solaire pour qu'elle puisse y déposer son empreinte sur la Terre. Ces résidus sont des isotopes produits par une séquence de combustions hydrostatiques pendant l'évolution stellaire et/ou par nucléosynthèse explosive lors de l'explosion de la SN. D'après certains modèles, les conditions qui règnent au moment de l'explosion (température, densités) permettent de penser que les SN pourraient être le site astrophysique du processus r, capture "rapide" de neutrons synthétisant des noyaux riches en neutrons, loin de la vallée de stabilité, les noyaux "r". Les processus régissant ces réactions nucléaires s'inscrivent dans différents scénarios d'explosion de supernova (SNe). Quantifier le flux des noyaux correspondant à la signature de cette SN permettrait de mieux contraindre les modèles théoriques de nucléosynthèse stellaire et d'estimer l'impact de cet événement sur la vie terrestre. Ces mesures nécessitent l'utilisation d'une technique extrêmement sensible: la spectrométrie de masse par accélérateur (SMA). Des procédures chimiques ont été développées pour extraire, séparer, purifier, et mettre sous une forme adéquate pour la mesure par SMA, chacun des éléments correspondant aux isotopes à étudier.

Les trois principaux noyaux auxquels nous nous sommes intéressés sont l' $^{129}\text{I}$ , le  $^{60}\text{Fe}$ , et l' $^{26}\text{Al}$ . L' $^{129}\text{I}$  possède des caractéristiques bien différentes de celles du  $^{60}\text{Fe}$  et de l' $^{26}\text{Al}$ . D'un point de vue théorique, les modèles s'accordent sur le fait qu'il soit produit par le processus r. Une fois la signature d'une SNe identifiée, la détection de ce noyau permettrait alors de confirmer l'existence de ce processus dans le site astrophysique des SN, et sa quantification de donner une contrainte expérimentale sur ce processus nucléaire.

Le  $^{60}\text{Fe}$  et l' $^{26}\text{Al}$  sont produits dans les étoiles massives par capture de neutrons et de protons, respectivement. L'identification du  $^{60}\text{Fe}$  dans les sédiments marins confirmerait l'existence de la trace sur Terre d'une SNe proche du système solaire. La quantification du  $^{60}\text{Fe}$  et de l' $^{26}\text{Al}$  permettrait de mieux contraindre expérimentalement les modèles de nucléosynthèse stellaire de ces noyaux dans les SN.

Une fois identifié un sédiment daté en continu sur la zone temporelle d'intérêt, la deuxième étape a consisté à développer un protocole expérimental de préparation chimique de l'échantillon de sédiment (Chapitre III). Ce travail tient compte des différences de comportement géochimique dans l'océan de l'iode d'une part, de l'aluminium et du fer d'autre part. Le temps de résidence de l'iode dans l'océan est long (40 000 à 340 000 ans selon les auteurs) par son caractère conservatif dans l'océan. L'iode est un élément biophile et se trouve associé à la matière organique dans les sédiments marins. Le fer et l'aluminium possèdent au contraire un temps de résidence relativement court dans l'océan (quelques centaines années), ils sont au contraire réactifs. Ils sont présents dans des phases du sédiment (authigène et insoluble) différente de l'iode (associé à la phase organique). Le développement du protocole devra permettre, d'une part d'extraire et d'isoler l'iode (en quantités de l'ordre du microgramme), le fer, et l'aluminium, d'autre part de séparer soigneusement le fer du nickel (le  $^{60}\text{Ni}$  étant l'isobare interférant avec le  $^{60}\text{Fe}$  lors de la mesure SMA).



# *Chapitre I*

## *Explosion de supernova proche du Système Solaire*

## 1. Les Supernovae

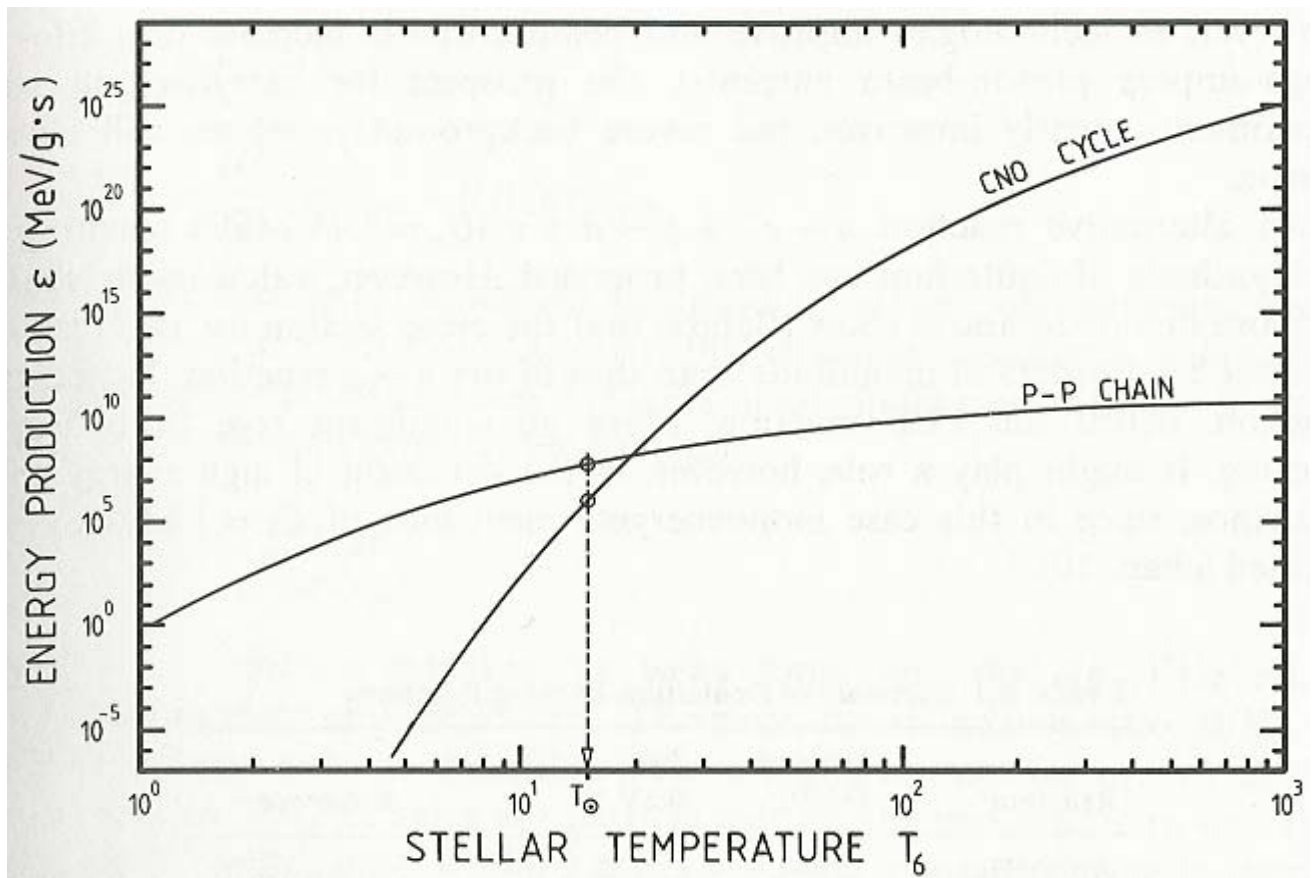
La vie des étoiles massives (à partir de  $\sim 10 M_{\odot}$ ) se termine en supernova, une gigantesque explosion lumineuse. Vue de la Terre, cette lumière plus ou moins brillante (en apparence selon sa distance, en réalité selon les caractéristiques propres de l'étoile) a su éveiller notre curiosité. Les descriptions faites et conservées au cours de l'histoire, ainsi que l'observation de ce qui reste de l'étoile consécutivement à son explosion (la nébuleuse du Crabe, résidu correspondant à la SNe observée dans la constellation du Taureau en 1054 en est un exemple célèbre) ont permis de les identifier (Tableau 1).

Constellation	Date	Lieux d'observation
Centaure	185	Chine
Scorpion	393	Chine
Loup	1006	Chine, Japon, Europe, Arabie
Taureau	1054	Chine, Japon
Cassiopee	1181	Chine, Japon
Cassiopee	1572	Chine, Corée, Europe (par Tycho Brahé)
Ophiuchus	1604	Chine, Corée, Europe (par Képler)
Dorade (Grand Nuage de Magellan)	1987	Hémisphère austral (SN 1987 A)

**Tableau 1: SN observées dans l'histoire [Green & Stephenson, 2003]**

L'étude de la nucléosynthèse dans les SN passe par la compréhension des différentes phases de l'évolution de ces étoiles. Le point de départ de la formation des étoiles est un nuage de gaz essentiellement composé d'hydrogène moléculaire. Sous l'effet de perturbations externes, telle qu'une explosion de supernova entraînant la contraction de la matière traversée par l'onde de choc, le nuage peut perdre sa stabilité. Le gradient de densité ne va croître par instabilité gravitationnelle que s'il englobe une masse supérieure à une masse critique, la masse de Jeans. A partir de cette masse, le nuage va commencer à s'effondrer. Parallèlement, la densité et la température au centre du nuage vont augmenter, suffisamment pour que les atomes composant

$H_2$  se dissocie en protons qui pourront interagir entre eux, lorsque leur énergie sera suffisamment grande pour dépasser la barrière coulombienne à franchir par les deux noyaux de même charge. Les réactions de fusion entre protons pour former les premiers noyaux d'hélium peuvent alors commencer (Fig. 2). Ces réactions consomment 4 protons pour former un noyau d' ${}^4He^{2+}$  (particule  $\alpha$ ) et libèrent une grande quantité d'énergie, de l'ordre de 26 MeV, sous forme de neutrinos et de photons à haute énergie. Au cœur de l'étoile, la très forte pression radiative qui en résulte permet au nuage de contrer la force gravitationnelle et donc l'effondrement. Cette combustion sera préférentiellement régie soit par la chaîne proton-proton (p-p) avec le deutérium et l' ${}^3He$  comme intermédiaires réactionnels, soit par le cycle CNO qui transforme également 4 protons en un noyau d'He, avec  ${}^{12}C$  jouant le rôle de catalyseur [Bethe, 1939; Bethe, 1968]. Le chemin de réaction de la combustion de l'hydrogène au cœur de l'étoile dépend de la masse de l'étoile et de sa métallicité  $Z$ , cette dernière fournissant les abondances initiales en C, N, O. Dans le cas d'étoiles de métallicité  $Z \geq Z_{\odot}$ , et suffisamment massives, soit à partir d'une température au cœur de l'étoile  $T_c > 20 T_{\odot}$  (Fig. 1), le cycle CNO devient le mécanisme de réaction prédominant sur la chaîne p-p pour brûler l'hydrogène [Rofls & Rodney, 1988].



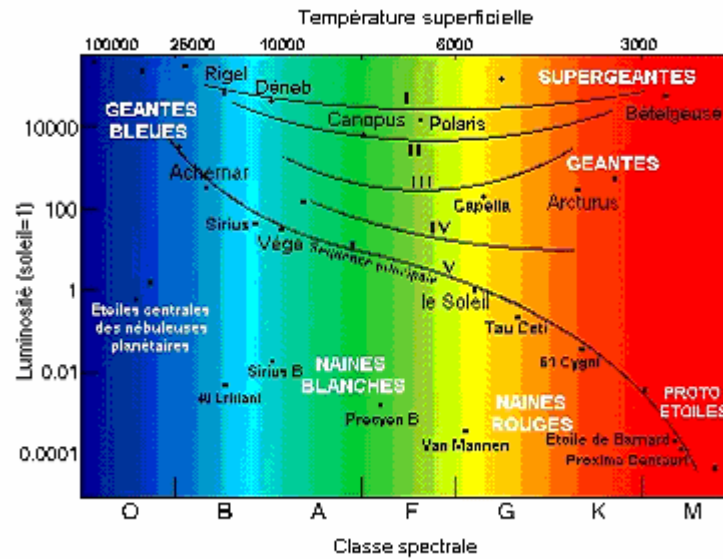
**Fig. 1: Flux d'énergie produit par la chaîne p-p et le cycle CNO en fonction de la  $T_c$  [Rofls & Rodney, 1988]**



L'évolution stellaire dépend essentiellement de la masse initiale de l'étoile. En effet, selon sa masse, les énergies mises en jeu et les réactions nucléaires associées sont très différentes, ce qui engendre différents destins décrits par le diagramme de Hertzsprung-Russell (Fig. 3) qui représente la figure obtenue si l'on porte le type spectral d'une étoile en abscisse (ou sa température superficielle) et sa magnitude absolue en ordonnée. La majorité des points forment une bande étroite inclinée groupant toutes les étoiles comprises entre les étoiles O, de forte magnitude absolue, et les étoiles M, peu lumineuses, formant ce que l'on appelle la "séquence principale" au cours de laquelle les étoiles brûlent l'hydrogène en leur cœur. Au-dessus de ce groupe, une série d'étoiles plus brillantes forment la classe des géantes. En dessous, se trouvent les étoiles qui n'atteindront jamais en leur cœur une température suffisante pour allumer des états avancés de combustion, les naines.

Les principales *classes spectrales* de la "classification de Harvard", introduite en 1918 [*Cannon & Pickering, 1918*] sont désignées par les lettres majuscules O, B, A, F, G, K, M, chaque classe étant subdivisée en dix types spectraux, par exemple de A0 à A9. D'autres lettres ont été ajoutées à cette liste depuis (W avant O, quelques autres après M). Il y a une transition continue entre les classes expliquée par des effets d'évolution stellaire. Les caractéristiques permettant de différencier les classes sont la présence, l'absence, ou l'intensité relative de raies du spectre des étoiles considérées, la nature du spectre étant directement fonction de la température superficielle de l'étoile. Cette classification va des étoiles les plus chaudes aux plus froides, les types O et B correspondant à des températures de surface  $>10^4$  K avec un spectre dominé par les raies de l'He, tandis que le type M, à des températures  $<3500$  K, présente des bandes, c'est-à-dire des raies très larges, rendant compte de la présence de quelques molécules telle que l'oxyde de titane.

Une classification d'étoiles uniquement fondée sur le type spectral ne suffit pas pour mettre en évidence les caractéristiques de celles-ci, puisque deux étoiles de même type spectral peuvent avoir des dimensions et des luminosités différentes. En 1943, une classification supplémentaire permettant de préciser les caractéristiques de l'étoile, des supergéantes les plus brillantes aux naines, a été adoptée [*Morgan et al., 1943*]. Les étoiles sont ainsi classées, dans chaque type spectral, par luminosité décroissante, en cinq classes notées en chiffres romains de I à V (Fig. 3), des supergéantes brillantes aux nombreuses étoiles de la séquence principale. En utilisant les notations des classifications qui viennent d'être introduites, le Soleil est une étoile de type G2 V.



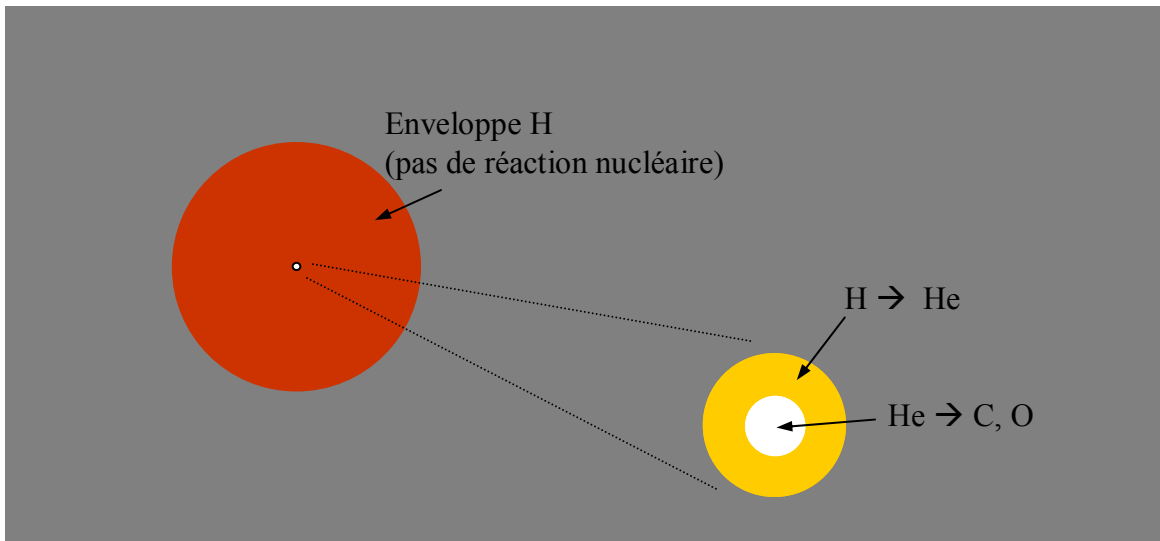
**Fig. 3: Diagramme de Hertzsprung-Russel**

Pour des étoiles de masse supérieure à  $\sim 10 M_{\odot}$  [Arnould & Samyn, 2001], l'étoile passera par toutes les étapes de combustion puis terminera sa vie en une explosion de supernova.

Les étapes majeures de cette évolution le plus largement acceptées sont les suivantes pour une étoile massive de  $25 M_{\odot}$ , de métallicité  $Z_{\odot}$  ([Burbidge et al, 1957], [Weaver et al., 1980], [Arnould; Goriely, 2000]):

- Dans la première phase, non-explosive, les régions centrales de l'étoile vont passer par une succession de phases de combustion nucléaire et de compaction du gaz. Constamment, la gravité et la pression radiative, résultant des réactions nucléaires, s'opposent. L'évolution de l'étoile lors du passage d'une phase de combustion nucléaire à une autre n'est que le déplacement d'un état d'équilibre mécanique et énergétique à un autre, la variable gouvernant ce déplacement étant la composition chimique.
- A quelques dizaines de millions de degrés, l'hydrogène est d'abord converti en l'hélium au cœur de l'étoile. L'étoile appartient à la séquence principale pendant cette phase. Cela va durer  $\sim 7$  millions d'années. Quand l'étoile a brûlé tout l'hydrogène de son cœur, la réaction s'épuise, l'équilibre thermodynamique se rompt, et les forces gravitationnelles reprennent alors le dessus. L'étoile commence à se contracter tandis qu'au cœur de l'étoile, une partie de l'énergie gravitationnelle est transformée en énergie thermique. L'augmentation de la température va permettre l'allumage de nouvelles phases de combustion, celle de l'hydrogène en couche autour du noyau

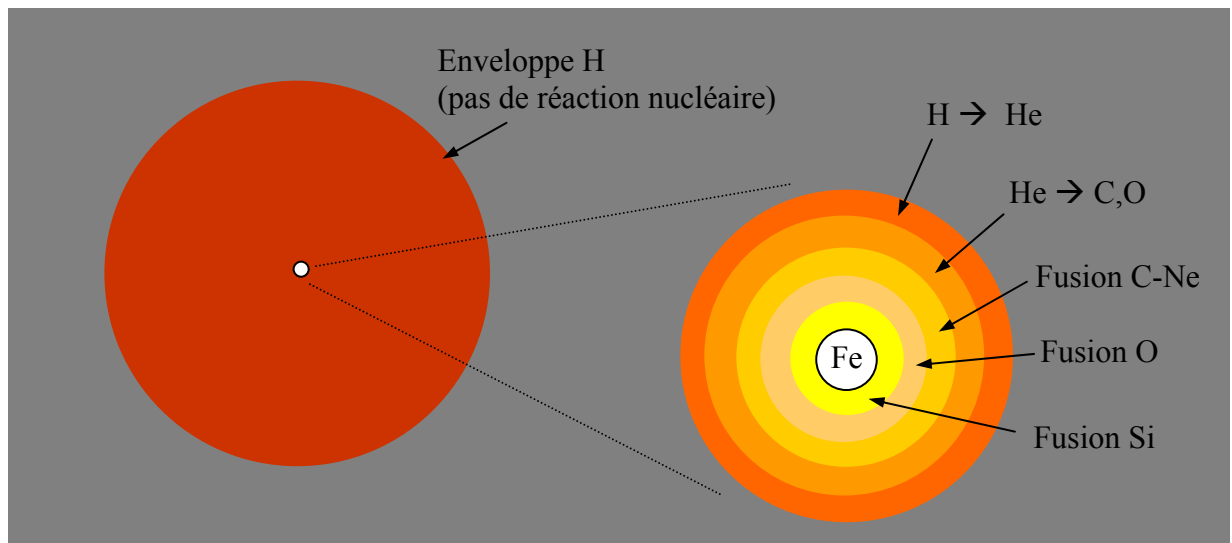
d'hélium, qui lui-même entrera en fusion à  $T_c \sim 2 \times 10^8$  K. L'étoile entre dans sa phase supergéante rouge (Fig. 4).



**Fig. 4: La structure d'une étoile dans sa phase supergéante rouge**

- Au cœur de l'étoile, la réaction thermonucléaire suivante, celle de l'hélium en carbone, peut alors commencer. Cette phase de combustion est particulièrement importante du point de vue de la nucléosynthèse. En effet, la formation du  $^{12}\text{C}$  à partir de  $^4\text{He}$  est possible par la réaction "triple  $\alpha$ ". Cette dernière met en jeu, dans un premier temps, la fusion de deux noyaux d'hélium qui vont alors synthétiser un noyau de  $^8\text{Be}$ , extrêmement instable ( $t_{1/2} = 7 \times 10^{-17}$  s). La seule possibilité de former le  $^{12}\text{C}$  est la capture d'un autre  $\alpha$  avant que le  $^8\text{Be}$  ne se désintègre. Cette réaction très peu probable ne peut être efficace que dans des conditions de densités particulièrement élevées en  $\alpha$ . D'autres réactions nucléaires se produisent, telle que  $^{12}\text{C}(\alpha, \gamma)^{16}\text{O}$ , permettant alors également la synthèse des premiers noyaux d'oxygène. Cette phase de combustion va durer  $\sim 500\,000$  ans jusqu'à ce que l'hélium, comme l'hydrogène précédemment, s'épuise.
- Le cœur de l'étoile se contracte alors à nouveau jusqu'à atteindre une température suffisante (de l'ordre de  $10^9$  K) pour pouvoir brûler le carbone pour former du néon, du magnésium, et du sodium. Cela dure alors  $\sim 600$  ans.
- Le même principe se répète (contraction, augmentation de la température, nouvelles réactions nucléaires, épuisement, passage à la couche supérieure). Ainsi, le néon est converti en oxygène (par photodésintégration) et magnésium en  $\sim 1$  an, l'oxygène est converti en silicium et soufre en  $\sim 6$  mois. Enfin, à  $\sim 4$  milliards de K, le silicium est

converti en fer en 1 journée. L'étoile n'est pas entièrement convertie en fer, car chacune des réactions de fusion successives n'est possible qu'à partir de certaines conditions de température et de densité. Par conséquent, les fusions nucléaires qui ont fait vivre l'étoile ont abouti à lui donner une structure en pelures oignon (Fig. 5): un cœur de fer entouré d'enveloppes concentriques d'éléments dont la combustion est de plus en plus facile à amorcer (silicium, oxygène, néon, carbone, hélium) jusqu'à une atmosphère très diffuse d'hydrogène de plusieurs centaines de millions de kilomètres de rayon.



**Fig. 5: La structure en “pelures d'oignon” d'une étoile massive juste avant son explosion en supernova**

- Le fer possède le noyau atomique le plus stable du point de vue des réactions nucléaires (la plus grande énergie de liaison), ce qui signifie qu'il ne peut fournir d'énergie ni par fusion, ni par fission. L'étoile atteint donc un point critique. Lorsque la masse du cœur de fer atteindra  $3 \times 10^{30}$  kg soit  $1.44 M_{\odot}$ , appelée masse de Chandrasekhar, les régions les plus centrales de l'étoile vont s'effondrer tandis qu'il n'y a donc plus de pression de radiation pour compenser la gravité. En parallèle, les couches qui entourent ces régions les plus profondes continuent les réactions de combustion.
- L'effondrement engendre une telle pression au cœur qu'il permet aux protons et électrons de former des neutrons par une réaction endothermique. Les électrons sont capturés par les protons, générant un flux massif de neutrinos, lesquels quittent l'étoile sans s'opposer à la pesanteur.

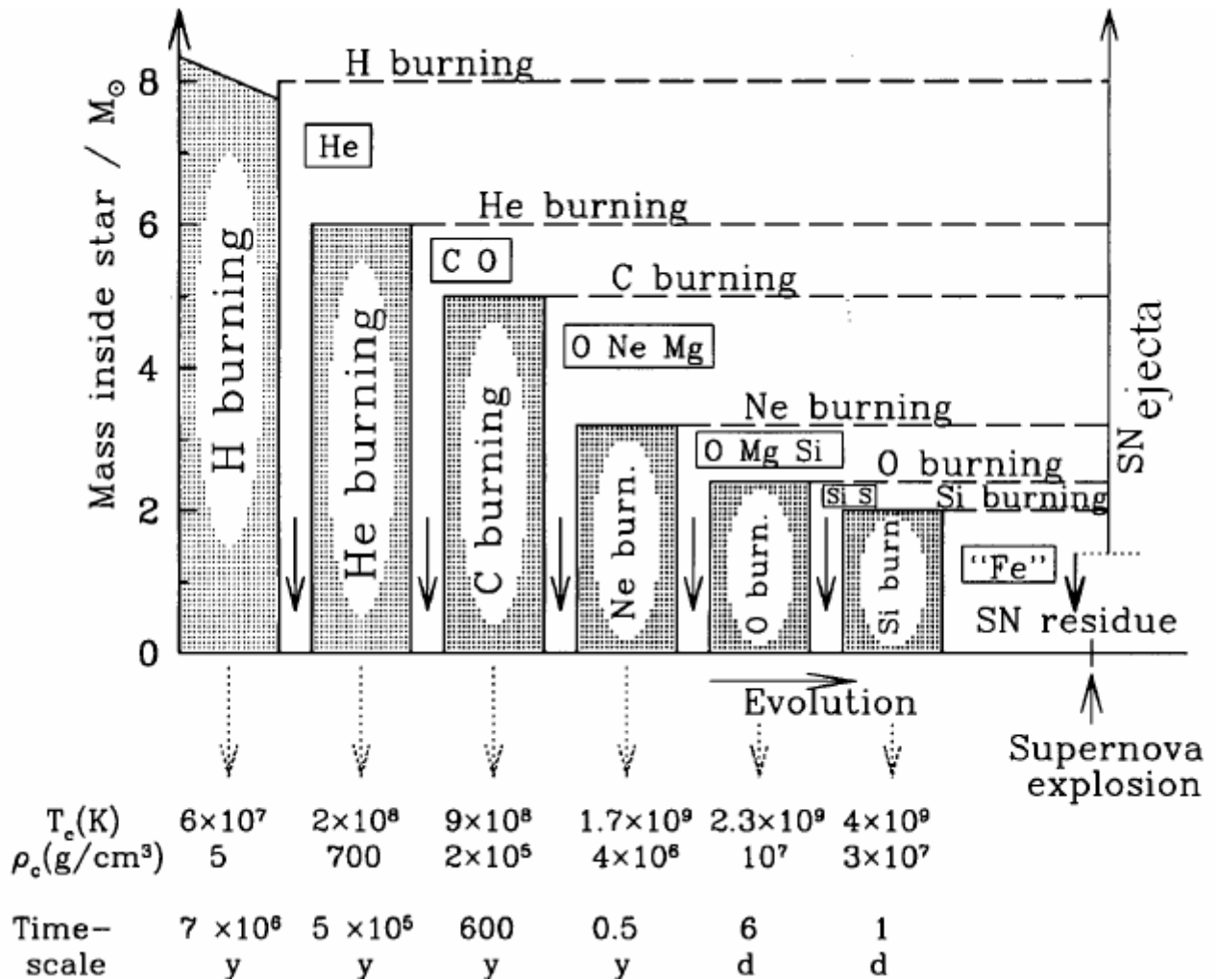


- L'effondrement entraîne une augmentation de la densité au cœur de plusieurs ordres de grandeur. Au fur et à mesure que le cœur de l'étoile continuera de s'effondrer, la limite de compressibilité de la matière va finir par être atteinte. Ce stade est obtenu à la "densité nucléaire" soit  $2.7 \times 10^{14} \text{ g/cm}^3$ . A de telles densités, les neutrinos eux-mêmes interagissent avec la matière et restent piégés dans le milieu. La pression au cœur augmente alors rapidement tandis que les couches en effondrement vont ralentir puis rebondir sur le cœur, produisant une onde de choc qui va se propager au travers des diverses couches de l'étoile. La physique de l'explosion de l'étoile en supernova est complexe et mal décrite par les modèles actuels. L'onde de choc va comprimer et échauffer les couches qu'elle traverse avant de provoquer leur éjection dans le milieu interstellaire, et donc leur refroidissement. Le passage de l'onde de choc permet à certaines réactions nucléaires de se produire pendant un temps relativement bref, modifiant ainsi plus ou moins profondément la composition pré-explosive des différentes couches stellaires. L'étude de la composition de l'éjecta de la supernova fait l'objet de la théorie de la nucléosynthèse explosive.
- Toute la matière stellaire n'est pas retournée au milieu interstellaire. Les régions les plus profondes sont piégées dans un résidu effondré dans lequel la matière est extrêmement confinée. Ce résidu peut être soit une étoile à neutrons, soit un trou noir pour des étoiles très massives ( $> 40 M_{\odot}$ ).

Le Tableau 2 et la Fig. 6 récapitulent les différentes étapes de cette évolution stellaire.

<b>Combustion centrale</b>	<b>Durée</b>	<b>Température (T<sup>9</sup>)</b>	<b>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Hydrogène	$7 \times 10^6$ ans	0.06	5
Hélium	$5 \times 10^5$ ans	0.23	$7 \times 10^2$
Carbone	600 ans	0.93	$2 \times 10^5$
Néon	1 an	1.7	$4 \times 10^6$
Oxygène	6 mois	2.3	$1 \times 10^7$
Silicium	1 jour	4.1	$3 \times 10^7$
Effondrement	quelques secondes	8.1	$3 \times 10^9$
Rebond	quelques ms	34.8	$\sim 3 \times 10^{14}$

**Tableau 2: Evolution stellaire d'une étoile de  $25 M_{\odot}$  [Weaver et al., 1980]**



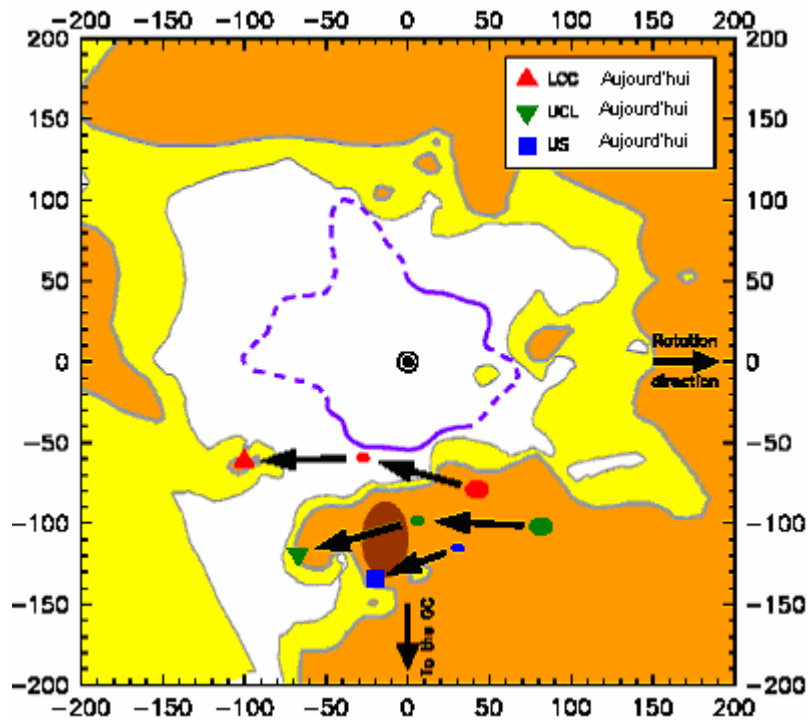
**Fig. 6: Représentation schématique de l'évolution de la structure interne d'une étoile sphérique de masse  $M \sim 25 M_{\odot}$ .** En ordonnée est portée la fraction de masse contenue à l'intérieur d'une sphère de rayon donné, rapportée à la masse du Soleil (le centre de l'étoile est donc à l'origine des ordonnées). Une phase de combustion donnée débute dans le cœur de l'étoile (les températures centrales  $T_c$  et densités centrales  $\rho_c$  sont indiquées sous la figure) avant de se déplacer dans une zone périphérique mince. Les phases de combustion nucléaire sont entrecoupées de stades de contraction gravitationnelle (flèches descendantes) quasi-hydrostatiques, du moins jusqu'à la combustion du Si. Les symboles chimiques représentent les éléments les plus abondants présents à la fin d'une combustion nucléaire donnée ("Fe" symbolise les noyaux du pic du fer dont le nombre de masse  $A$  est compris entre 50 et 60 environ) [Arnould & Samyn, 2001].

## 2. Etat de l'art

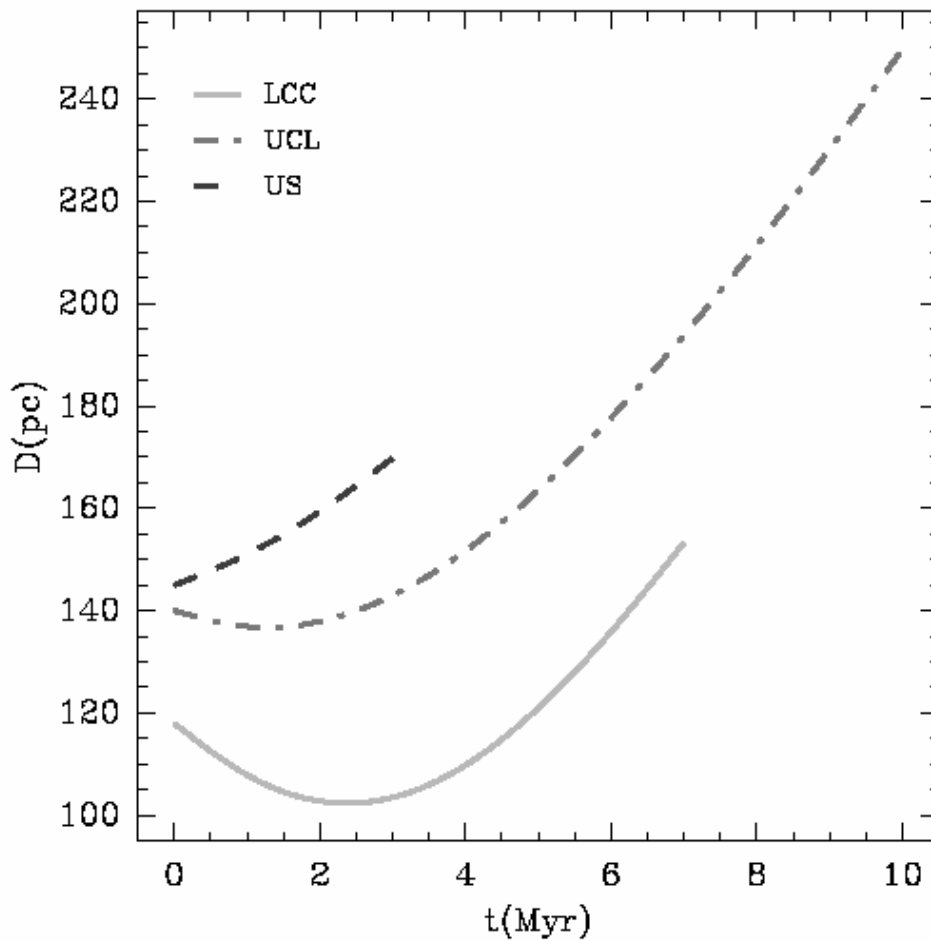
### 2.1 Explosions de supernovae dans la Voie Lactée

L'étude du taux d'explosions de supernovae (SNe) dans notre Galaxie recense  $\sim 2.5$  SNe par siècle [Tammann et al., 1994], ce qui en fait un événement relativement rare si l'on espère en trouver la trace sur Terre, car cela implique que l'événement se produise non seulement dans la Voie Lactée, mais aussi suffisamment proche du système solaire pour que l'éjecta de la SN ait une pression supérieure à celle de l'héliosphère pour pouvoir rentrer dans le système solaire. Le calcul de la distance maximale à laquelle une SNe peut se produire en laissant une trace de son existence sur Terre dépend de multiples paramètres tels que la densité du milieu interstellaire traversé par l'éjecta, la nature de la phase (sous forme solide ou gazeuse) constituant l'éjecta au moment d'entrer dans le système solaire, l'angle entre l'éjecta et la direction du mouvement du système solaire, ou encore la taille des particules si l'on considère le cas d'une phase solide. Cette distance, selon les hypothèses envisagées, est de quelques dizaines à quelques centaines de pc [Benitez et al., 2002]. Avec cette contrainte additionnelle, la fréquence des SN doit donc être considérée dans notre environnement proche (de l'ordre d'une centaine de pc).

L'étude de notre environnement, le milieu interstellaire local (LIS), effectuée par notamment des satellites en X [Sfeir et al., 1999], a permis de nous situer à l'intérieur d'une immense bulle de gaz très dilué avec  $\sim 0.005$  atomes/cm<sup>3</sup>, soit environ 1000 fois moins que le milieu interstellaire ordinaire, et très chaud, à 1 million de degrés K, la "Bulle Locale" [Cox & Reynolds, 1987]. La Bulle Locale se trouve à l'intérieur de "la cavité locale", région également de faible densité mais plus froide. Ce type de cavité serait le résultat de plusieurs SNe dans les 10 derniers millions d'années [Smith & Cox, 2001], [Berghöfer & Breitschwerdt, 2002]. Les étoiles n'explorent pas toujours en SN de manière isolée dans la Galaxie mais également de façon groupée dans des associations d'étoiles chaudes (OB). Dans un rayon d' $\sim 300$  pc, le système solaire est entouré d'une ceinture en ellipse parsemée de ce type d'association, appelée Ceinture de Gould. On s'attend à ce que le taux de SNe y soit de 75 à 95 SN/Myr/kpc<sup>2</sup> soit 3 à 5 fois plus élevé que le taux local de SNe dans la galaxie [Grenier, 2000]. Si l'on considère l'association la plus proche de nous ("Sco-Cen"), un des paramètres essentiels jouant sur la probabilité d'avoir une SN susceptible de laisser une trace sur Terre est la distance relative Terre-ScoCen, ces deux objets étant constamment en mouvement l'un par rapport à l'autre,



**Fig. 7:** La Bulle Locale (en mauve) et les positions des 3 sous-groupes de l'association Sco-Cen il y a 5 et 10 Myr à partir des positions actuelles (les axes donnent les dimensions en pc) [Maíz-Apellaniz, 2001]

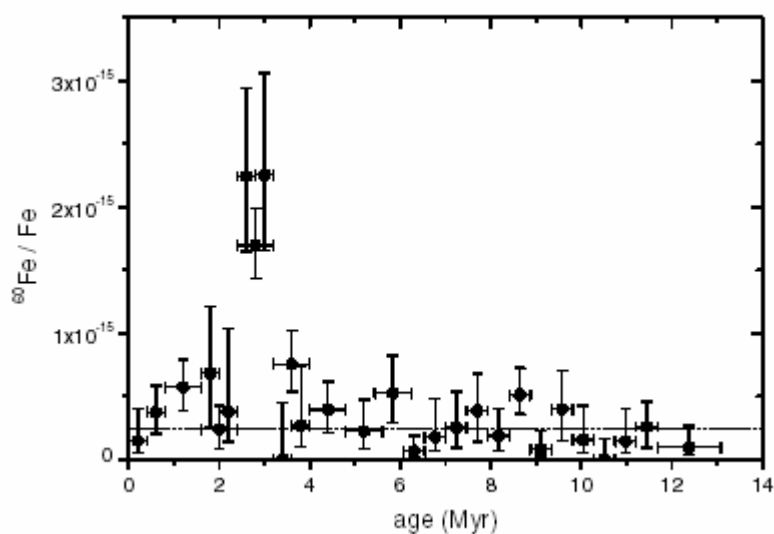


**Fig. 8:** Déplacement des sous-groupes de Sco-Cen dans les 10 derniers Myr (graphe tiré de [Benitez et al. 2002] d'après [Maíz-Apellaniz, 2001])

et le réservoir potentiel de SN étant alors hétérogène. L'association Sco-Cen est divisée en 3 sous-groupes: Lower Centaurus Crux (LCC), Upper Centaurus Lupus (UCL), et Upper Scorpius (US) [Blaauw, 1964]. L'association s'éloigne actuellement de la Terre dans la direction des constellations du Scorpion et du Centaure, d'où son nom. A partir des données du satellite Hipparcos sur les positions actuelles des trois sous-groupes [de Zeeuw et al., 1999], l'évolution de leurs positions dans les 10 derniers millions d'années a été calculée [Maiz-Apellaniz, 2001], ce qui a également permis d'estimer son plus proche passage du système solaire il y a quelques millions d'années de cela (Fig. 7 et 8). D'après [Maiz-Apellaniz, 2001], une vingtaine de SN auraient pu exploser dans Sco-Cen depuis les 10 derniers Myr.

## 2.2 Résultat expérimental: $^{60}\text{Fe}$ dans une croûte ferromangnésienne

Un signal en  $^{60}\text{Fe}$  a été détecté [Knie et al., 2004] dans une croûte ferromangnésienne du Pacifique possédant un taux de sédimentation de quelques millimètres par millions d'années (cf. Fig. 9).



**Fig. 9:**  $^{60}\text{Fe}/\text{Fe}$  dans une croûte Fe-Mn en fonction de l'âge des couches successives mesurées [Knie, 2004]

Avec un bruit de fond de  $2.4 \times 10^{-16}$ , un signal de rapport  $^{60}\text{Fe}/^{56}\text{Fe} = 1.9 \times 10^{-15}$ , en moyenne sur 3 couches (6-7 mm, 7-8 mm, et 6-8 mm), a pu être mesuré, produisant un total de 69 événements en  $^{60}\text{Fe}$ . Une fois corrigé du bruit de fond et de la décroissance radioactive en utilisant la datation de [Segl et al., 1984] (déterminée sur la même croûte mais le long d'un forage différent de celui du signal en  $^{60}\text{Fe}$ ), la fluence en  $^{60}\text{Fe}$  dans la croûte  $\phi_{\text{croûte}}$  a pu être calculée.

Après avoir estimé un taux d'incorporation dans la croûte, la fluence en  $^{60}\text{Fe}$  dans le milieu interstellaire local  $\phi_{\text{LIS}}$  suite à l'événement a pu être extrapolée.

Le taux d'incorporation dans la croûte Fe-Mn a été estimé à partir de la mesure du flux de  $^{53}\text{Mn}$  dans la croûte Fe-Mn. La contribution majeure de  $^{53}\text{Mn}$  est apportée par les micrométéorites, source principale de matière extra-terrestre sur Terre. En comparant le flux mesuré dans la croûte Fe-Mn à la moyenne de deux mesures du flux de  $^{53}\text{Mn}$  sur Terre, l'une dans les sédiments marins [Imamura et al., 1979], l'autre dans la glace Arctique [Bibron et al., 1974], le taux d'incorporation dans la croûte ferromanganésienne a pu être estimé.

L'ensemble de ces résultats est récapitulé dans le Tableau 3.

$^{60}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}_{\text{signal}}$	$1.9 \times 10^{-15}$
$\phi_{\text{croûte Fe-Mn}}$	$2.9 \times 10^6$ atomes/cm <sup>2</sup>
Taux d'incorporation	~0.6%
$\phi_{\text{LIS}}$ (~2.8 millions d'années)	$2 \times 10^9$ atomes/cm <sup>2</sup>

**Tableau 3:  $^{60}\text{Fe}$  dans une croûte Fe-Mn (d'après [Knie et al., 2004])**

### 2.3 Avantages de l'étude dans les sédiments marins

L'excès de  $^{60}\text{Fe}$  mesuré sur la croûte Fe-Mn permet de dater la présence du signal observé avec une résolution de plusieurs centaines de milliers d'années. La recherche de l'événement dans les sédiments marins permet de travailler avec une résolution meilleure d'un facteur  $\sim 10^3$ . Outre la datation de l'événement, trouver un signal avec bonne résolution temporelle permettrait également, à partir de largeur du pic, de contraindre la largeur de l'éjecta issu de la SN.

Par ailleurs, le flux de  $^{60}\text{Fe}$  dans le milieu interstellaire déduit du signal dans la croûte Fe-Mn doit tenir compte du taux d'incorporation dans cette croûte Fe-Mn des éléments de la colonne d'eau. Ce facteur n'est pas facile à déterminer avec précision. Détecter un signal dans les sédiments marins permettrait donc de remonter de manière plus directe au flux correspondant lorsque les noyaux étaient dans le milieu interstellaire local.

Enfin, les sédiments marins sont constitués de différentes phases géochimiques. L'étude de la présence d'anomalies isotopiques dans différentes phases, lorsque cela est possible, peut

potentiellement permettre de mieux comprendre la nature des phases porteuses des noyaux dans l'éjecta.

### 3. Isotopes candidats et processus nucléaires associés de production de ces noyaux

Pour rechercher la signature géologique d'une SNe, le choix des isotopes nécessite de répondre à quelques critères simples. Ces isotopes sont d'abord des isotopes radioactifs de période longue. En effet, les isotopes stables sont de loin trop abondants naturellement pour espérer pouvoir détecter une anomalie. Les isotopes instables de période courte limitent la recherche dans le temps à cause de leur décroissance rapide. Les isotopes radioactifs de période longue semblent donc être les meilleurs candidats. Ces isotopes sont néanmoins le plus souvent également produits par d'autres sources et présentent donc un bruit de fond qu'il est nécessaire d'estimer et de comparer à la production attendue dans une supernova. Les noyaux les plus intéressants sont donc ceux qui présentent le meilleur compromis entre le bruit de fond issu des autres moyens de les produire et l'efficacité à les synthétiser dans l'étoile.

Depuis plus d'un demi-siècle, on cherche à comprendre les mécanismes de synthèse de tous les noyaux. L'idée de la synthèse de l'ensemble des noyaux dans les étoiles par différents mécanismes est apparue dans les années 1950 [Burbidge *et al.*, 1957]. Pour mieux comprendre et contraindre ces mécanismes de synthèse, on utilise pour référence les abondances du système solaire [Anders & Grevesse, 1989].

#### 3.1 L' $^{129}\text{I}$

Si l' $^{129}\text{I}$  ( $t_{1/2} = 15,7$  Myr) est effectivement synthétisé dans les SN, c'est par le processus r (capture neutronique "rapide"). Ce processus se produit sur des échelles de temps courtes de l'ordre de la seconde, et est possible dans des conditions extrêmes de température de l'ordre de  $2 \times 10^9$  K, de flux de neutrons  $\phi_{\text{neutrons}} \geq 10^{20}$  neutrons/cm<sup>2</sup>/s [Cameron *et al.*, 1983]. Par rapport à une capture de neutrons plus lente, il peut entrer en compétition avec la désintégration  $\beta$  rapide de noyaux instables. Les captures successives rapides de neutrons permettent la synthèse de noyaux riches en neutrons, loin de la vallée de stabilité, qui vont très rapidement se désintégrer, et finalement former des noyaux stables mais toujours riches en neutrons. A partir de l' $^{127}\text{I}$  stable, le passage par l' $^{128}\text{I}$  de  $t_{1/2} = 25$  mois ne permettra pas de synthétiser quantitativement l' $^{129}\text{I}$  par capture lente de neutrons. L' $^{129}\text{I}$  est un "noyau r".

### 3.2 $^{244}\text{Pu}$

Le  $^{244}\text{Pu}$  ( $t_{1/2} = 82.6$  Myr) est également un noyau r. Par rapport à l' $^{129}\text{I}$ , il présente l'avantage de ne pas être produit par d'autres sources (cf. Chapitre IV §1.3 pour les différentes voies de production de l' $^{129}\text{I}$ ), ce qui en fait un candidat idéal du point de vue de la recherche d'un noyau ne présentant pas de bruit de fond. En revanche, son défaut majeur réside dans son taux de production que les modèles prédisent relativement faible par rapport aux autres noyaux, de l'ordre d'un facteur 100 fois moins que l' $^{129}\text{I}$  (cf. Tableau 4 ci-dessous).

### 3.3 $^{60}\text{Fe}$

D'après les modèles astrophysiques, le  $^{60}\text{Fe}$  ( $t_{1/2} = 1.49$  Myr) est synthétisé dans les étoiles massives dans les phases de combustion hydrostatique ainsi que pendant la nucléosynthèse explosive. Au cours de la nucléosynthèse non-explosive, il est formé par captures neutroniques successives à partir des isotopes stables du fer, issus de la métallicité initiale. Sa production dépend essentiellement de 2 paramètres : la densité de neutrons pour contrebalancer la relativement courte désintégration  $^{59}\text{Fe}(\beta^-)^{59}\text{Co}$  ( $t_{1/2} = 44.51$  jours), et la température pour que le  $^{60}\text{Fe}$  fraîchement produit ne soit pas immédiatement détruit par photodésintégration et par capture de protons selon  $^{60}\text{Fe}(p, \gamma)^{61}\text{Co}$  ou  $^{60}\text{Fe}(p, n)^{60}\text{Co}$  [Limongi & Chieffi, 2006]. Ces deux paramètres ne sont pas indépendants l'un de l'autre. En effet, les neutrons sont essentiellement produits au cours de réactions nucléaires de fusion. Celles-ci nécessitent, pour se produire, une énergie suffisante pour passer la barrière coulombienne du combustible considéré. Plus la température sera élevée, plus la consommation de ce combustible sera donc rapide et par conséquent la densité de neutrons produits élevée (c'est d'ailleurs également la raison pour laquelle les étoiles ont une durée de vie d'autant plus courte qu'elles sont massives).

Les conditions de température et de densités neutroniques propices à la synthèse du  $^{60}\text{Fe}$  sont réunies lors des combustions en couche de l'He, du C, et du Ne [Limongi & Chieffi, 2006]. Pendant ces combustions en couche, la source principale de neutrons est issue de la réaction  $^{22}\text{Ne}(\alpha, n)^{25}\text{Mg}$ . Pendant la combustion en couches de l'He, les  $\alpha$  sont naturellement abondamment présents, tandis qu'ils sont essentiellement produits par  $^{12}\text{C}(^{12}\text{C}, \alpha)^{20}\text{Ne}$  dans la combustion en couches de C et par  $^{23}\text{Na}(\alpha, n)^{26}\text{Al}$  dans celle de Ne. Au-delà de la combustion du Ne, la température devient trop élevée pour que le  $^{60}\text{Fe}$  puisse être produit sans être détruit immédiatement.



[Limongi & Chieffi, 2006] prédisent que le  $^{60}\text{Fe}$  soit également produit par nucléosynthèse explosive au niveau de la couche de carbone. Cette synthèse a peu d'occasion de se produire car elle nécessite une température d'environ  $\sim 2.2 \times 10^9$  K sans pouvoir trop s'écarter de cette valeur. En effet, au-dessus de cette température, la photodésintégration domine, le  $^{60}\text{Fe}$  ne peut donc survivre, tandis qu'en dessous, les densités neutroniques deviennent trop faibles.

### 3.4 L' $^{26}\text{Al}$

$^{26}\text{Al}$  ( $t_{1/2} = 0.716$  Myr) est produit par capture de proton sur le  $^{25}\text{Mg}$ . Il est essentiellement produit dans trois environnements spécifiques que sont la combustion centrale de l'hydrogène, celles en couche du C et du Ne, enfin pendant la phase de combustion explosive de la couche Ne/C [Limongi & Chieffi, 2006]. L'ensemble de la description suivante correspond au cas d'étoiles de 11 à 30  $M_{\odot}$  traité par [Limongi & Chieffi, 2006].  $^{26}\text{Al}$  est d'abord produit dans des conditions hydrostatiques dans la combustion centrale de l'hydrogène à partir du  $^{25}\text{Mg}$  issu de la métallicité initiale. Une partie de cet  $^{26}\text{Al}$  va être transporté par convection vers l'enveloppe d'hydrogène. Une autre partie reste dans le cœur qui s'enrichit en hélium où il décroît, ou bien où sera détruit lors de la combustion centrale de l'He. Cette destruction se fera par capture neutronique par des réactions  $(n, \alpha)$  et  $(n, p)$ , les neutrons étant produits via  $^{13}\text{C}(\alpha, n)^{16}\text{O}$ .

Une part plus importante de l' $^{26}\text{Al}$  est produite dans la combustion en couche du carbone et du néon. Il y a alors compétition entre sa production par capture de proton  $^{25}\text{Mg}(p, \gamma)^{26}\text{Al}$ , (les protons étant principalement issus de  $^{12}\text{C}(^{12}\text{C}, p)^{23}\text{Na}$  et  $^{23}\text{Na}(\alpha, p)^{26}\text{Mg}$  dans la couche C, de  $^{23}\text{Na}(\alpha, p)^{26}\text{Mg}$  dans la couche Ne, les  $\alpha$  étant alors produits par  $^{20}\text{Ne}(\gamma, \alpha)^{16}\text{O}$ ), et sa destruction par  $^{26}\text{Al}(n, p)^{26}\text{Mg}$ .

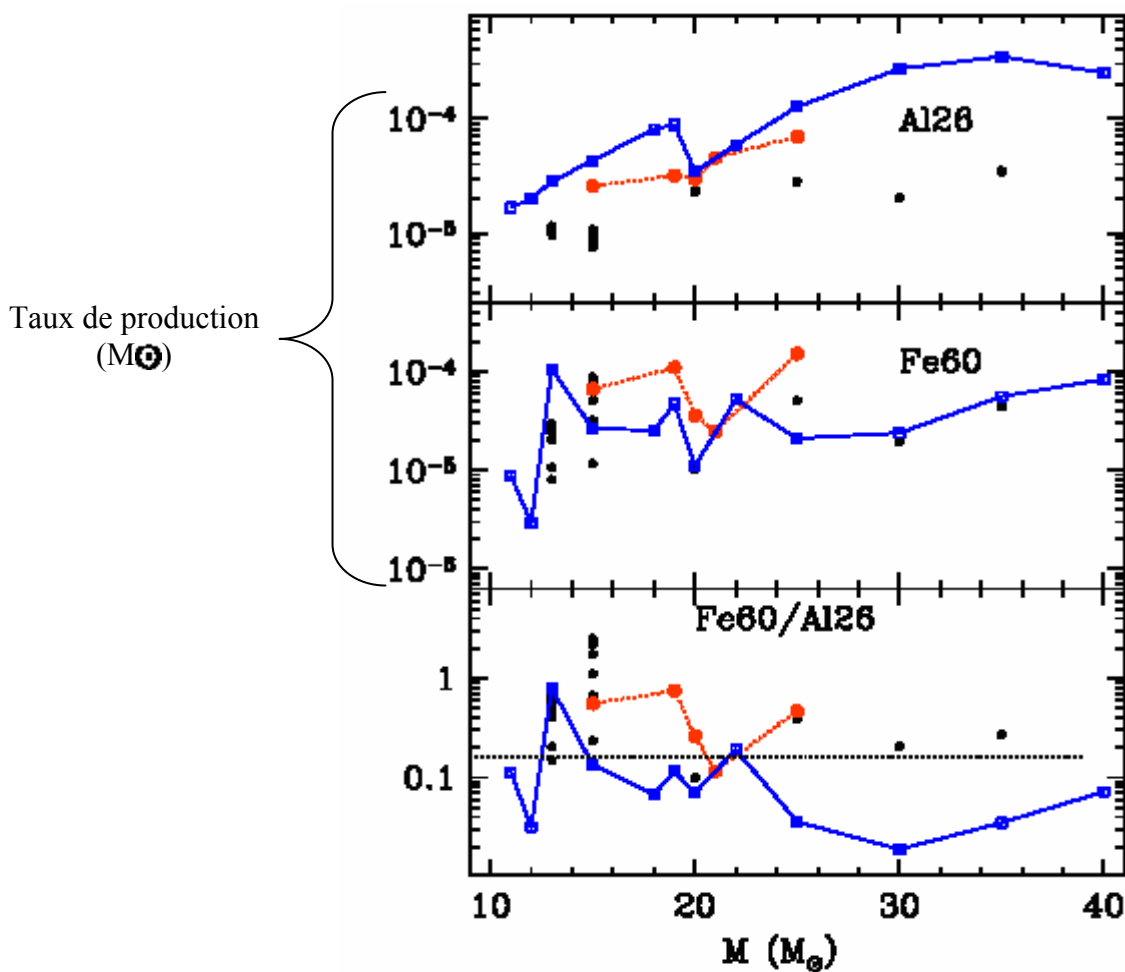
$^{26}\text{Al}$  ne pourra être synthétisé au-delà des couches de C/Ne car les températures devenant de plus en plus élevées, il serait alors rapidement détruit par photodésintégration.

L'explosion va produire l' $^{26}\text{Al}$  dans la couche de C. Il est produit par  $^{25}\text{Mg}(p, \gamma)^{26}\text{Al}$  tandis qu'il est détruit via des réactions  $(n, p)$  et  $(n, \alpha)$ .

Les modèles astrophysiques conduisent à des prédictions des taux de production des isotopes synthétisés dans les SN en fonction de différents paramètres (masse de l'étoile, métallicité). On peut noter un certain nombre de différences dans les hypothèses des différents modèles telles que :

- le traitement de la convection.
- l'inclusion ou non de l'effet de rotation de l'étoile [Pinsonneault, 1997]
- le réseau de réactions nucléaires utilisé ainsi que les taux de réactions correspondants.
- la contribution des processus de spallation neutriniques [Timmes et al., 1995]
- la perte de masse par éjections de vents stellaires pendant les phases de combustions hydrostatiques [Chiosi & Maeder, 1986].
- enfin, le mécanisme, toujours mal compris, de l'explosion de l'étoile.

La Figure 10 suivante, tirée de [Prantzos, 2004], compare les prédictions en  $^{26}\text{Al}$  et  $^{60}\text{Fe}$  de trois modèles, deux récents ([Rauscher et al., 2002], et [Limongi & Chieffi, 2003]) et le modèle fréquemment cité de [Woosley & Weaver et al., 1995].



**Fig. 10:** Comparaison de 3 prédictions théoriques en  $^{26}\text{Al}$  et  $^{60}\text{Fe}$  (en bleu Woosley & Weaver 1995, en rouge Rauscher et al. 2002, en noir Limongi & Chieffi 2003) [Prantzos, 2004]

A partir de ces modèles de nucléosynthèse stellaire, la signature géologique d'une SNe proche du système solaire a été calculée par Ellis et al. en 1996 (Tableau 4).

Ces prédictions seront commentées au Chapitre IV.

ICE-CORE SIGNATURES FOR A SUPERNOVA AT 20 PARSECS (in atoms  $g^{-1}$ )

Isotope	Supernova Ejecta	Swept-up	Cosmogenic	Total Signal	Cosmogenic Background	Fission Background	Total Background
$^{10}\text{Be}$ .....	...	...	$1.9 \times 10^6$	$1.9 \times 10^6$	$2.2 \times 10^6$	...	$2.2 \times 10^6$
$^{26}\text{Al}$ .....	$8.4 \times 10^6$	$9.3 \times 10^4$	$3.1 \times 10^3$	$8.4 \times 10^6$	$3.5 \times 10^3$	...	$3.5 \times 10^3$
$^{36}\text{Cl}$ .....	$4.8 \times 10^6$	$2.2 \times 10^4$	$6.6 \times 10^4$	$4.9 \times 10^6$	$7.5 \times 10^4$	...	$7.5 \times 10^4$
$^{41}\text{Ca}$ .....	$1.5 \times 10^6$	$6.7 \times 10^3$	1.4	$1.5 \times 10^6$	1.6	...	1.6
$^{53}\text{Mn}$ .....	$2.3 \times 10^7$	$1.3 \times 10^6$	0.7	$2.4 \times 10^7$	0.79	...	0.79
$^{59}\text{Ni}$ .....	$1.0 \times 10^7$	$1.2 \times 10^4$	...	$1.0 \times 10^7$	$1.6 \times 10^{-3}$	...	$1.6 \times 10^{-3}$
$^{60}\text{Fe}$ .....	$1.2 \times 10^6$	$5.4 \times 10^3$	1.4	$1.2 \times 10^6$	1.6	...	1.6
$^{129}\text{I}$ .....	$6.9 \times 10^3$	$1.7 \times 10^3$	1.4	$8.6 \times 10^3$	1.6	1.1	2.7
$^{146}\text{Sm}$ .....	0.32	0.50	...	0.82	...	6.7	6.7
$^{244}\text{Pu}$ .....	69	86	...	$1.6 \times 10^2$	...	...	...

**Tableau 4: Prédictions théoriques d'anomalies isotopiques, dans une carotte glacière, résultant d'une SNe à 20 pc [Ellis et al., 1996]**

Une première remarque sur les résultats des concentrations attendues pour les isotopes d'intérêt dans la recherche de trace de SNe sur Terre est la très faible quantité d'atomes à mesurer. Nous avons pour cela utiliser une technique extrêmement sensible, la spectrométrie de masse par accélérateur.

## *Chapitre II*

### *Spectrométrie de masse par accélérateur*

# TANDETRON

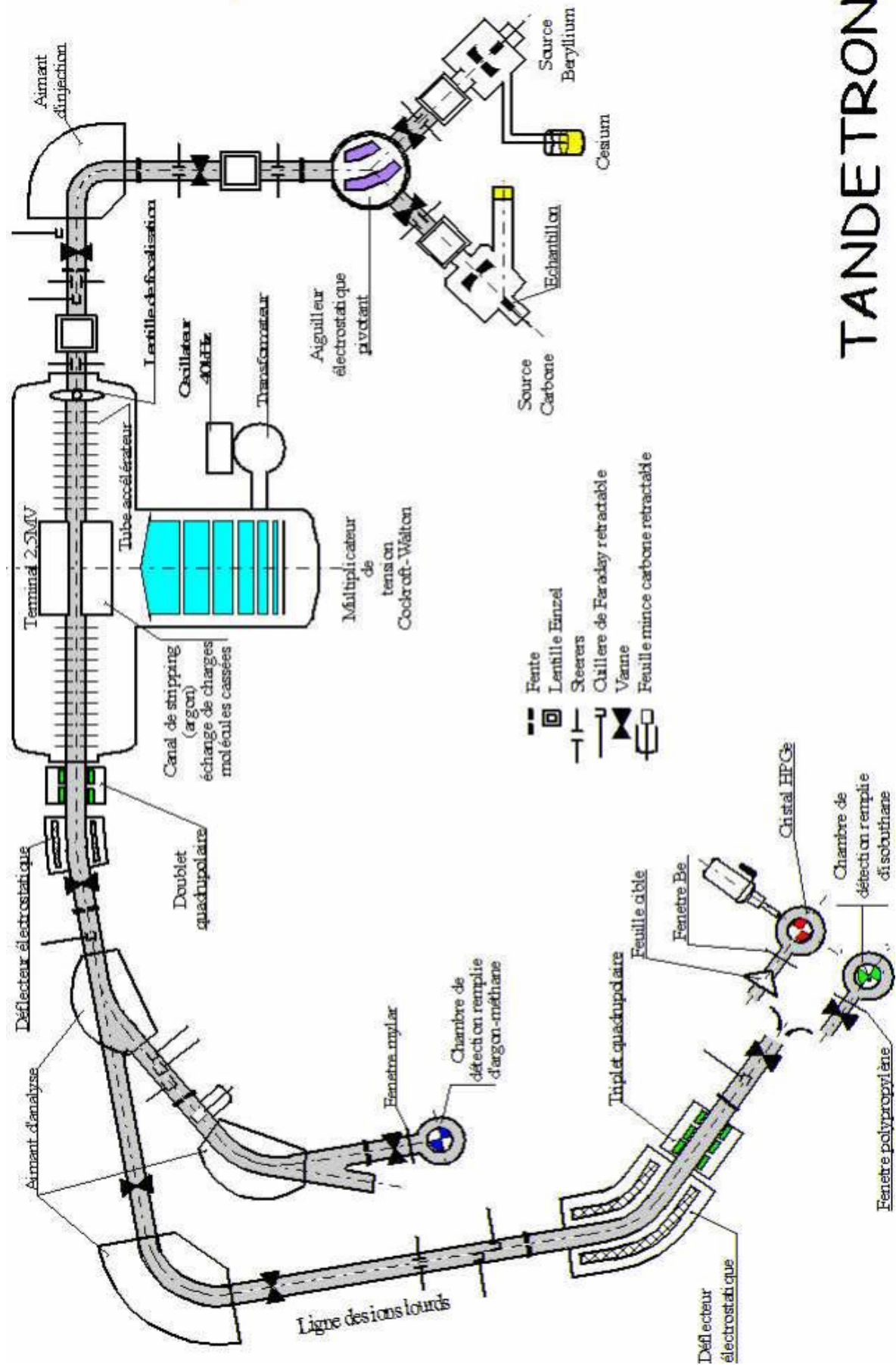


Fig. 11: Spectromètre de Masse par Accélérateur de Gif-sur-Yvette, Le Tandétron [Raisbeck et al., 2000]

## 1. Comparaison avec la spectrométrie de masse classique

La spectrométrie de masse par accélérateur (SMA) a pour particularité, en comparaison avec la spectrométrie de masse classique, de permettre d'effectuer des mesures de rapports isotope instable/isotope stable de l'ordre de  $10^{-15}$ . Une telle sensibilité est atteinte grâce à un bruit de fond extrêmement faible témoignant de la grande capacité de l'instrument à séparer les espèces interférentes, ce qui en fait une technique de choix dans la mesure des radioisotopes de période longue.

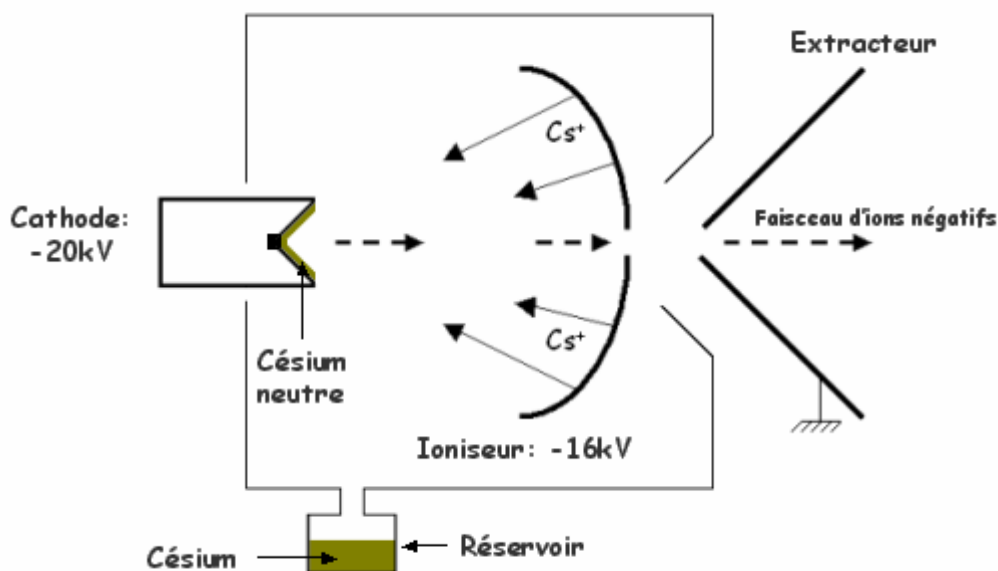
Pour atteindre ce niveau de sensibilité en SMA, des faisceaux d'ions sont produits à une énergie de plusieurs ordres de grandeurs plus grande qu'en spectrométrie de masse classique. Une conséquence essentielle de cette différence d'énergie est qu'elle permet de séparer les interférences isobariques moléculaires, un des problèmes majeurs de la spectrométrie de masse classique.

On peut noter d'autres différences de la SMA avec la spectrométrie de masse classique que sont certains systèmes de détection permettant une ultime discrimination des isobares présents. L'efficacité de ce type de détecteur couramment employé en SMA dépend directement de l'énergie initiale de l'ion considéré, ce qui est inapproprié en spectrométrie de masse classique.

Il existe actuellement un unique Spectromètre de Masse par Accélérateur en France permettant de travailler sur un large panel de masses allant du  $^{10}\text{Be}$  au  $^{244}\text{Pu}$ , le Tandétron (Fig. 11).

## 2. Le Tandétron

### 2.1 La source



**Fig. 12: Schéma de la source du Tandétron**

Le principe de la source (Fig.12) a été décrit par [Middleton, 1983].

Dans la source, l'objectif est de créer un faisceau d'anions avec le meilleur rendement possible. Comme décrit au Chapitre III, l'échantillon, sous forme de poudre solide et électriquement conductrice, est pressé au centre d'une cathode métallique en molybdène qui sera introduite dans une roue automatisée. Ce système permet de charger 60 cathodes. Après pompage de cette partie de la source (jusqu'à environ  $10^{-6}$  mbar, en une nuit, le reste de la ligne étant pompée au moins à ce niveau de vide en permanence), un réservoir relié à la source contenant du césium (Cs) est chauffé à 190°C. Ce chauffage a pour but de vaporiser le Cs de sorte que la source baigne dans une vapeur de Cs. La source comporte également un ioniseur (sphère de tungstène contenant un filament de tantale chauffé par effet Joule) porté à  $\sim 1000^\circ\text{C}$ . Au contact de l'ioniseur, les atomes de césium gazeux vont s'ioniser pour former une population de  $\text{Cs}^+$  dans la source. La géométrie sphérique de l'ioniseur couplée à une différence de potentiel de 4kV entre l'ioniseur et la cathode va permettre une convergence optimale des  $\text{Cs}^+$  au centre de la cathode. Les atomes de l'échantillon sont alors bombardés par les ions  $\text{Cs}^+$ . La vapeur de Cs présente partout dans la source se dépose en particulier à la surface de la cathode entourée d'un système de refroidissement, si bien qu'après avoir été pulvérisés par les ions  $\text{Cs}^+$ , les atomes de l'échantillon vont traverser cette couche de Cs neutre. Le Cs étant très électropositif, il va facilement donner un électron à un autre atome plus électronégatif qui va alors devenir un anion. Les anions ainsi formés vont alors converger vers le centre de l'ioniseur, obéissant à la même différence de potentiel que les  $\text{Cs}^+$ . A cet endroit, une petite ouverture dans l'ioniseur permet au faisceau d'anions de quitter la source, entraîné par une deuxième différence de potentiel de -16kV entre l'ioniseur et l'extracteur. Le courant du faisceau à basse énergie dépend fortement de l'affinité électronique de l'espèce considérée dans la source. Dans le cas de l'iode, on obtient directement une bonne efficacité du taux de formation d' $\text{I}^-$ . Dans le cas du béryllium, on utilise la forme moléculaire ionique  $\text{BeO}^-$  pour avoir un meilleur rendement (par rapport à  $\text{Be}^-$ ), Be étant assez faiblement électronégatif (1.6 eV). Le même problème se pose pour l'aluminium (dont l'électronégativité est également 1.6 eV). De la même manière, le taux de production d' $\text{AlO}^-$  est supérieur à celui en  $\text{Al}^-$ . Cependant, l'isobare majeur de  $^{26}\text{Al}$  étant le  $^{26}\text{Mg}$ , on travaille avec  $\text{Al}^-$ ,  $\text{Mg}^-$  étant thermodynamiquement instable.

Le faisceau d'ions passe ensuite par un déflecteur électrostatique anciennement utilisé pour passer de la source décrite précédemment à une autre source dédiée au  $^{14}\text{C}$ . Il permet également de réduire certaines interférences telles que  $^{26}\text{MgH}^-$ , susceptible de ne pas être filtré par l'aimant d'injection si, lors de claquages de la source, il acquiert la même rigidité magnétique que  $^{26}\text{Al}$  [Raisbeck et al., 1987].

## 2.2 L'aimant d'injection

A cette étape, on souhaite éliminer les ions de masse différente de celle des isotopes que l'on souhaite mesurer. Pour cela, on fait passer le faisceau dans un aimant, à 90°, de résolution  $m/\Delta m = 400$ . L'aimant impose un champ magnétique  $B$  perpendiculaire à la trajectoire du faisceau d'ions, de charge  $q_n$ , d'énergie  $E_{inj}$ , et de masse  $m$ , qui suit alors un mouvement circulaire uniforme de rayon  $R$  selon:

$$B^2 R^2 = 2m E_{inj}/q_n^2$$

On remarque que l'on peut passer d'un isotope à l'autre en changeant uniquement l'énergie  $E_{inj}$  (énergie des ions dans l'aimant d'injection) des ions sans changer ni le rayon de courbure de leur trajectoire, ni la valeur du champ magnétique. Utilisant cette propriété, cet aimant a la particularité de posséder une chambre électriquement isolée permettant d'appliquer un champ électrique variable localement. Avant l'aimant, les ions sortent de l'extracteur en sortie de la source avec une énergie indépendante de leur masse, et donc identique pour les 2 isotopes. L'application d'un champ électrique variable dans la chambre isolée va permettre de modifier l'énergie des ions dans l'aimant de sorte de pouvoir passer rapidement d'un isotope à l'autre en conservant, pour les deux masses différentes, une trajectoire de même rayon de courbure et un champ magnétique constant. Chaque isotope sera dévié dans l'aimant avec une énergie  $E_{inj}$ , cette énergie étant différente pour chaque masse. A la sortie de la chambre isolée, les deux isotopes auront donc suivi la même trajectoire et posséderont à nouveau la même énergie, de sorte que les réglages optiques suivants restent identiques quelle que soit la masse injectée.

Entre chaque élément de la ligne à basse énergie, le faisceau est focalisé par une série de lentilles Einzel. Les possibles dérives du faisceau sont, quant à elles, corrigées par des "steerers" (dipôle correcteur).

## 2.3 L'accélérateur

A la sortie de l'aimant d'injection, le faisceau est alors focalisé à l'entrée d'un accélérateur dit tandem car deux accélérations successives vont s'y produire. Il se compose de deux tubes accélérateurs avec, au centre, un "stripper" (canal d'épluchage) d'argon, au niveau du terminal. La haute tension est générée par un montage de type Crookroft-Walton, perpendiculairement aux tubes: cette géométrie permet un découplage des décharges et autres phénomènes



électriques qui peuvent se produire au niveau des tubes accélérateurs sans endommager la partie qui génère la haute tension. Le champ électrique est réparti le long du tube par une succession de résistances. Le faisceau d'ions se déplace dans les tubes qui sont sous vide, comme le reste de la ligne que suit le faisceau, ce qui évite les pertes d'énergie par collisions et déviations du faisceau. Le reste de la partie accélératrice est remplie d'un gaz isolant, l'hexafluorure de soufre (SF<sub>6</sub>) sous une pression de 6 bars pour éviter les claquages.

L'entrée et la sortie des parties accélératrices sont à la masse, le terminal étant à une différence de potentiel variable pouvant aller jusqu'à 2.5 MV. A l'entrée, les ions sont une première fois accélérés sous forme d'ions négatifs jusqu'à l'entrée du stripper d'argon où les molécules sont cassées et les électrons des ions épluchés. La pression d'argon dans le stripper est optimisée de telle sorte d'obtenir le meilleur taux de transmission possible dans l'état de charge que l'on voudra conserver en sortie d'accélérateur.

Après la première accélération l'énergie des ions est égale à  $|q_n|V^*(m_{ion}/m_{injectée})$  où V est la tension au terminal et  $q_n$  la charge négative de l'espèce accélérée. Le dernier facteur est différent de 1 si l'ion est injecté sous forme moléculaire.

Après les 2 accélérations, l'énergie des ions de masse m dans l'état de charge  $q_p$  choisi est :

$$E_{HE} = (m_{ion}/m_{ion\ injecté})|q_n|V + q_pV$$

Isotope étudié	Ion injecté	Transmission	V <sub>terminal</sub> (MeV)	q <sub>p</sub>	E <sub>HE</sub> (MeV)	Limite de détection	Détecteur utilisé
<sup>129</sup> I	I <sup>-</sup>	4%	2,260	5+	13,56	2x10 <sup>-14</sup>	Détecteur à gaz
<sup>26</sup> Al	Al <sup>-</sup>	30%	1,960	3+	7,84	1x10 <sup>-15</sup>	Détecteur à gaz
<sup>10</sup> Be	BeO <sup>-</sup>	50%	2,260	2+	5,39	1x10 <sup>-15</sup>	Détecteur à gaz E-dE/dX

**Tableau 5: Données caractéristiques de quelques isotopes mesurés au Tandétron de Gif-sur-Yvette**

Le Tableau 5 suivant donne les caractéristiques d'utilisation du Tandétron établies pour quelques ions (pour lesquels  $q_n = -1$ ) à partir de nombreuses études précédentes (e.g. [Raisbeck et al., 2000]).

## 2.4 Le système d'analyse

Après accélération, le faisceau d'ions est focalisé par un doublet quadrupolaire, puis un état de charge est sélectionné par un déflecteur électrostatique, à 15°, de résolution  $(E/q)/(\Delta(E/q))=100$ . Cette séparation est indépendante de la masse et l'état de charge est filtré tel que les ions dans l'état de charge choisi auront une trajectoire de rayon R selon :

$$R = 2 E_{HE}/q_p E$$

pour des ions de charge  $q_p$ , d'énergie  $E_{HE}$ , et soumis à champ électrique E.

A partir de cette étape, la description concernera la ligne ions lourds sur laquelle a été effectué l'essentiel des travaux ( $^{26}\text{Al}$ ,  $^{129}\text{I}$ ).

A cet état de charge, les ions sont ensuite triés en masse par analyse magnétique. Le faisceau traverse un secteur magnétique, à 90°, pouvant atteindre 10000 Gauss, de résolution 2000. Le principe fondamental de la dynamique permet de décrire la trajectoire des ions dans l'aimant en fonction de leur masse m, énergie  $E_{HE}$ , et charge  $q_p$ . Les ions de vitesse v, soumis au champ magnétique B, suivent un mouvement circulaire uniforme de rayon de courbure R tel que :

$$R = mv/q_p B$$

Par cette dernière formule, on peut remarquer que des ions ayant des rapports  $mv/q$  ("rigidité magnétique") suffisamment voisins ne seront pas séparés. Ces ions peuvent provenir d'interférences non filtrées par les systèmes d'analyse précédents de moins bonne résolution, d'ions ayant subi des échanges de charges en sortie du stripper. C'est le rôle du second déflecteur électrostatique, à 45°, de résolution 1000, de séparer ces ions selon leur rapport énergie/charge.

La SMA mesure des rapports isotopiques. La détection de l'isotope radioactif très peu abondant sera décrite au paragraphe suivant. Pour obtenir ce rapport, des cuillères de Faraday sont placées entre l'aimant d'analyse et le déflecteur électrostatique qui le suit, de façon à mesurer le courant de l'isotope stable. L'isotope stable passe dans l'aimant dont le champ est réglé pour dévier le noyau instable vers la suite de la ligne; le stable, de masse différente, va donc suivre une trajectoire différente en sortie d'aimant. Les cuillères de Faraday sont placées de part et d'autre de la ligne selon que l'isotope stable a une masse inférieure ou supérieure à celle de l'instable correspondant (eg  $^{129}\text{I}$  et  $^{26}\text{Al}$ , respectivement).

En sortie du déflecteur électrostatique, le faisceau est focalisé par triplet quadrupolaire vers l'entrée du système de détection.

### 2.5 Le détecteur

Pour terminer, le faisceau d'ions entre dans un détecteur à gaz. Les ions vont déposer leur énergie par collisions avec des molécules neutres d'isobutane (à une pression bien choisie) qui vont s'ioniser, produisant des paires électrons-ion. Les parois du détecteur sont munies de plaques de charge opposée qui attirent les ions et les électrons de part et d'autre du détecteur. Les électrons étant plus rapides que les ions (d'un facteur  $\sim 10^3$ ), il est préférable de mesurer le signal uniquement à partir de la collecte des électrons, le temps de collecte des ions induisant un temps mort bien plus important. Pour permettre la mesure du signal à partir de la collecte rapide des électrons, le détecteur est muni d'une grille de potentiel intermédiaire entre les 2 plaques, de même signe que celle de l'anode. Cette grille, appelée grille de Frisch, joue le rôle de cathode dans le montage au niveau de la mesure du signal. Le signal est alors traité par un système de préamplification puis d'amplification pour être ensuite dirigé vers le système d'acquisition.

### 2.6 Mesure SMA

Avant d'effectuer une campagne de mesure, on optimise les paramètres de sorte d'obtenir un rendement maximal du faisceau d'un bout à l'autre de la ligne. Pour cela, on utilise un échantillon contenant l'isotope stable de l'élément d'intérêt sous la même forme chimique que les échantillons qui seront mesurés par la suite (ceci essentiellement pour conserver les mêmes conditions au niveau de la source entre le réglage de la machine et les mesures). Pour permettre de suivre pas à pas le courant de l'isotope stable, des cuillères de Faraday sont disséminées le long de la ligne. Ces dernières sont situées après l'aimant d'injection, après le premier déflecteur électrostatique à haute énergie, à l'entrée du détecteur.

Une fois chacun des éléments optimisés (aimants, stripper, éléments de focalisation ou de correction), on passe sur un échantillon étalon contenant l'isotope stable et instable dans un rapport connu. Par exemple, pour les mesures en  $^{129}\text{I}$ , on utilise une solution contenant de l'iode de rapport connu  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}=10^{-9}$  que l'on concentre sous forme solide par le même procédé utilisé pour les échantillons correspondants. La mesure de l'isotope instable par le détecteur va permettre d'optimiser l'aimant d'analyse dont la valeur théorique avait pu être calculé

précédemment à partir de la valeur optimale du champ magnétique pour la masse du stable. Une fois ces réglages effectués, on va dans un premier temps mesurer un étalon.

Une mesure est le résultat d'un certain nombre de cycles, le temps total additionné de ces cycles étant choisi avec la contrainte de trouver le meilleur compromis entre le fait d'accumuler le plus de coups possibles pour que l'erreur statistique soit la plus faible possible, la quantité de matière disponible, et le temps de mesure de l'échantillon. Un cycle est défini par la mesure du courant correspondant à l'isotope stable dans la cuillère de Faraday après l'aimant d'analyse. Cette mesure dure 5 secondes. Elle est alors immédiatement répétée et ne sera acceptée que si les deux mesures successives ne sont pas différentes de plus de 5% l'une de l'autre. Les coups correspondant à l'isotope instable sont alors mesurés par le détecteur. L'isotope stable est ensuite mesuré à nouveau. Le rapport correspondant à ce cycle sera calculé selon:

$$z = N / It$$

avec N le nombre de coups en isotope instable comptés par le détecteur pendant le temps de mesure t, et I le courant en isotope stable moyenné entre la mesure au début et à la fin du cycle. Le temps de mesure de l'isotope instable dépend du nombre de coups moyen attendu par cycle. Ce temps n'excédera pas néanmoins une durée de l'ordre de 100 secondes de sorte d'effectuer le comptage de l'isotope instable tandis que le courant de l'isotope stable varie peu entre le début et la fin du cycle.

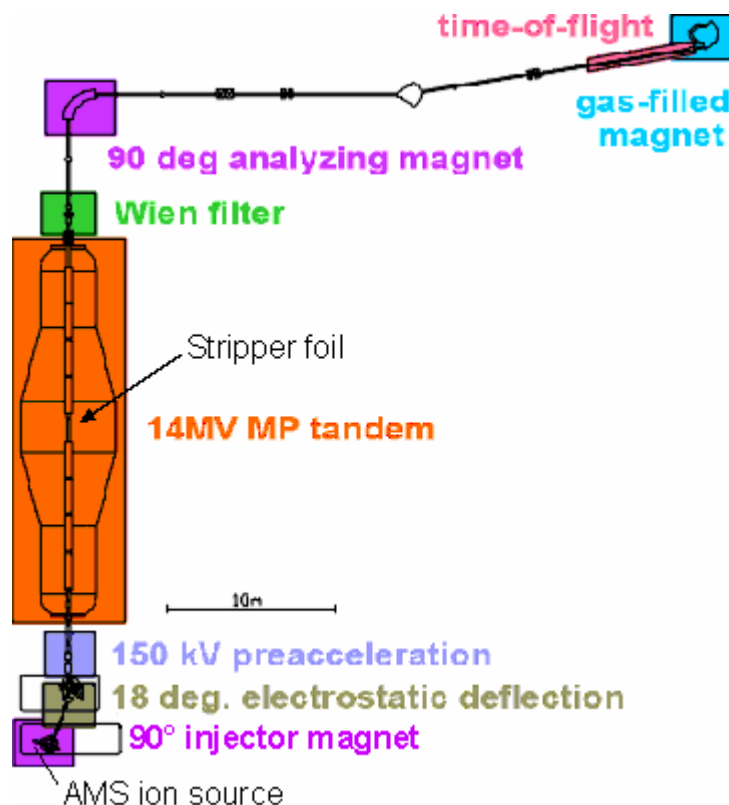
On mesure le rapport  $z_{ét}$  de l'étalon dont on connaît le rapport réel  $R_{ét}$ . A partir de la valeur mesurée, on pourra normaliser les mesures suivantes des échantillons de rapport inconnu selon:

$$R_{éch} = z_{éch} \cdot R_{ét} / z_{ét}$$

Sur la base de la variabilité absolue des mesures des étalons à long terme, la variabilité de la machine induit une erreur de 5%, cette valeur étant très conservatrice et probablement une valeur supérieure de l'erreur réelle induite [*Raisbeck et al., 1987*]. Pour des nombres N à partir de quelques dizaines de coups, l'erreur statistique de comptage est calculée selon  $\sigma = \sqrt{N}$ . Pour des petits nombres (pour nos mesures en  $^{26}\text{Al}$  et  $^{60}\text{Fe}$  en particulier), la table de [*Feldman & Cousins, 1998*] a été utilisée.

### 3. Le spectromètre de masse par accélérateur de Garching (Munich)

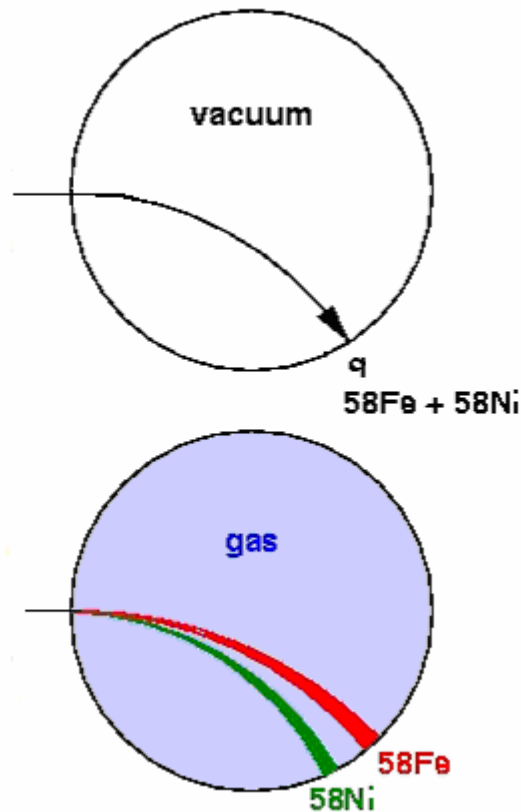
Le principe de la SMA à l'accélérateur de Garching reste le même que celui décrit précédemment. La différence majeure réside dans l'énergie des ions, le tandem de Munich permettant de délivrer jusqu'à 14 MV au terminal (cf. Figure 13). Cette différence a des conséquences sur les possibilités d'utilisation de la machine. En effet, le fait de travailler avec des énergies nettement plus élevées permet d'atteindre des états d'ionisation plus élevés en sortie du stripper en conservant des rendements raisonnables dans ces états de charges (+11 est utilisé pour le fer par exemple). Par ailleurs, l'ordre de grandeur de ces énergies permet l'utilisation d'un système de séparation particulièrement efficace dans le cas d'un faisceau incident d'énergie élevée. Ce système est un aimant rempli de gaz nommé GAMS (pour Gas-filled Analyzing Magnet System) [Knie et al., 1997],



**Fig. 13: Représentation schématique du spectromètre par accélérateur de Garching (d'après [Knie et al., 2003])**

En amont du GAMS se trouve un système de temps de vol permettant d'identifier la masse de l'ion incident en mesurant le temps mis par cet ion pour parcourir une distance donnée, connaissant son énergie et sa charge.

Le GAMS est rempli d'azote à une pression de 7 mbar. Les collisions des ions incidents avec le gaz neutre, les ions vont acquérir une distribution d'états de charges qui dépend de  $Z$ , permettant ainsi de différencier les trajectoires des isobares qui sortent du GAMS à des positions différentes (cf. Fig.14). Cette séparation sera d'autant plus efficace que l'énergie incidente des ions est grande.



**Fig. 14: Principe de séparation des isobares par le GAMS**

En aval du GAMS, un détecteur va permettre l'identification finale de l'isotope que l'on souhaite mesurer par rapports à ses isobares interférents. Ce détecteur est une chambre d'ionisation à grille de Frisch de type E-dE/dX munie de 5 sections de mesures de la perte d'énergie en fonction de la distance parcourue dans le détecteur, et permettant également de mesurer la position, et l'angle des ions.

L'ensemble de ces informations permet de séparer l'isotope d'intérêt de ses isobares avec un bruit de fond très bas par rapport aux techniques actuellement existantes, de l'ordre de  $2 \times 10^{-16}$  [Knie et al., 2004].



## *Chapitre III*

### *Protocole expérimental*

*Chimie et géochimie de I, Fe, et Al dans les sédiments marins et croûtes Fe-Mn  
dans le cadre de la recherche de traces de SNe*





## 1. L'iode

L'étude du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dans les sédiments marins a deux objectifs principaux dans le cadre de ce travail. D'une part confirmer la valeur pré-anthropogénique pour laquelle les données actuelles ne permettent pas d'arriver à une conclusion définitive (ceci sera discuté plus en détails au Chapitre IV), et si le bruit de fond le permet, développer une nouvelle méthode de datation de sédiments marins anciens ( $> 10$  Myr), en mesurant le rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  le long d'une carotte datée pour valider la méthode. D'autre part, une fois confirmée l'existence sur Terre de la trace d'une SNe dans les sédiments marins, tester l'hypothèse de la présence de trace du processus r (cf. Chapitre I) sous forme d'un excès d' $^{129}\text{I}$  associé à l'événement.

### 1.1 Géochimie de l'iode dans le milieu marin

L'iode a été découvert au début du XIX<sup>ème</sup> siècle par le français B. Courtois dans les algues [Courtois, 1813]. Il a assez rapidement été défini comme un élément biophile [Goldschmidt, 1954] particulièrement concentré dans les organismes marins [Vinogradov, 1953]. Les premières études sur l'iode dans les sédiments marins montrèrent qu'il n'existait pas de lien apparent entre les teneurs en iode et carbonates ou autres minéraux [Bennett & Manuel, 1968] tandis que se dessinait une corrélation entre les quantités d'iode et de matière organique [Shishkina & Pavlova, 1965], [Price & Calvert, 1973]. Dans l'eau de mer, l'iode est majoritairement présent sous forme inorganique soluble, avec une concentration moyenne de 58 ppb [Fuge & Johnson, 1986]. Une fraction généralement minoritaire de l'iode dans l'eau de mer est également présente sous forme organique [Luther & Campbell, 1991], [Wong & Cheng, 1998], [Hou et al., 1999]. Dans l'océan, où  $\text{pH}=8.1$  et  $\text{pe}^- = 12.5^*$  [Sillén, 1961] soit  $\text{Eh}=0.74$  V, le diagramme Eh-pH de l'iode (Fig. 15) montre qu' $\text{IO}_3^-$  est l'espèce thermodynamiquement stable.

---

\* $\text{pe}^-$  est une notation correspondant à l'activité en électrons libres en solution:  $\text{pe}^- = -\log[\text{e}^-]$ , soit à un concept purement théorique. Si l'on définit une constante de réaction K pour chaque demi-équation rédox  $\text{Ox} + \text{ne}^- \leftrightarrow \text{Red}$ , on a, avec [Red] et [Ox], les activités de Red et Ox:

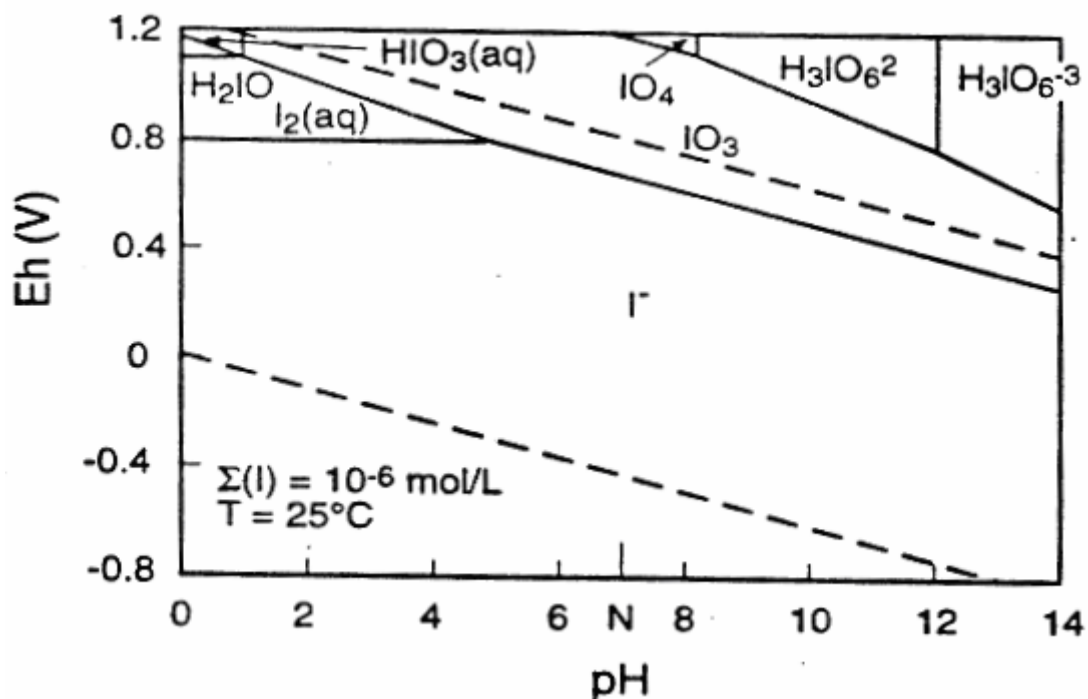
$$K = \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}] [\text{e}^-]^n} \Rightarrow \log K = \log\left(\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}\right) + n \text{pe}^- \Rightarrow \text{pe}^- = \frac{1}{n}(-\log\left(\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}\right) + \log K)$$

On peut écrire:  $\text{pe}^- = \text{pe}^0 - (1/n) \log ([\text{Red}]/[\text{Ox}])$  avec  $\text{pe}^0 = (\log K)/n$  pour  $[\text{Red}] = [\text{Ox}]$

D'après la loi de Nernst,  $\text{Eh} = \text{E}^0 - (0.059/n) \log([\text{Red}]/[\text{Ox}])$  à 25°C

Par identification, on peut déduire:  $\boxed{\text{pe}^- = \text{Eh}/0.059}$

Cependant, l'iode a également été mesuré dans des eaux de mer superficielles (dans la zone photique) sous forme  $I^-$  en quantités significatives jusqu'à 50% de l'iode total, la proportion d'iodure variant ensuite avec la profondeur en fonction des conditions d'anoxie du milieu [Wong, 1991], [Hou et al., 1999], les iodures pouvant alors devenir la forme prédominante dans des conditions anoxiques [Wong & Brewer, 1977]. La contribution de l'iode sous forme iodure dans les eaux de surface témoigne de réactions de production de  $I^-$  en compétition avec son oxydation en iodate relativement lente. La présence d'iodure a été expliquée par la réduction enzymatique de l'iodate par des bactéries marines et organismes capables de réduire les nitrates [Tsunogai & Sase, 1969].



**Fig. 15: Diagramme de Pourbaix de l'iode à  $[I]=10^{-6} \text{ M}$  [Ticknor and Cho, 1990]**

La faune et surtout la flore marine sont bien connus comme étant des accumulateurs d'iode [Fuge, 1974]. A la mort des organismes marins, une partie de ces derniers s'accumulent dans les sédiments marins, la phase intéressante du sédiment pour l'étude de l'iode étant alors la phase organique. Les mécanismes des réactions d'incorporation de l'iode dans les cellules des organismes marins ne sont pas encore très bien compris [Wong, 1991]. Ces mécanismes sont complexes et dépendent de multiples facteurs tels que l'espèce de l'organisme marin considéré, ou les conditions du milieu dans lequel il se développe. Pour tenter de comprendre ces mécanismes, les données en iode dans les eaux de surface de différents milieux, ainsi que des tests en laboratoire sur des bactéries ont été exploités. Par exemple, l'incorporation de l'iode

par les organismes marins tels que certaines algues [Shaw, 1959], ou des diatomées [Wong, 1991] est limitée par la quantité disponible d'iode sous forme iodure. Dans le cas de ces algues, l'iode ne serait néanmoins pas directement incorporé dans les cellules sous forme iodure (qui lui, comme vu plus haut, serait produit par réduction de l'iodate par la nitrate-réductase [Tsunogai & Sase, 1969]). Selon [Shaw, 1959], les iodures sont oxydés en  $I_2$  par une enzyme soluble présente à la surface de beaucoup d'algues, "l'iodure-oxydase" [Kylin, 1930].  $I_2$  est ensuite hydrolysé en HOI qui peut alors diffuser à travers les parois des cellules, où il est alors réduit en iodure ou converti sous forme de composés organiques iodés. Les membranes cellulaires étant plus perméables aux molécules neutres qu'aux ions, l'iode va pouvoir être retenu dans les tissus [Wong, 1991]. Cependant, on ne peut pas généraliser ce mécanisme car l'efficacité de l'iodure-oxydase est inhibée en milieu anoxique. Il est également possible de produire  $I_2$  sans la participation de l'iodure-oxydase par oxydation photochimique des iodures [Miyake & Tsunogai, 1963]. [Tsunogai & Sase, 1969] ont également proposé qu' $I_2$  puisse être formé comme intermédiaire lors de la réaction de réduction enzymatique d' $IO_3^-$  en  $I^-$ .

Au cours de la sédimentation, les processus diagénétiques, en oxydant la matière organique, entraînent la reminéralisation de l'iode, sensible aux variations des conditions rédox. La teneur en iode a été mesurée en fonction de la profondeur d'une part dans les sédiments [Price & Calvert, 1973], d'autre part dans les eaux interstitielles [Pavlova & Shishkina, 1973], [Pedersen & Price, 1980] pour mettre en évidence ce processus. L'étude de l'iode à l'interface eau-sédiment a permis de montrer qu'une partie de la quantité reminéralisée près de la surface est relâchée dans l'océan tandis qu'une quantité significative est réincorporée dans le sédiment de surface [Ullman & Aller, 1980], en particulier lorsque le sédiment s'est déposé dans un milieu oxique [Price & Calvert, 1973].

Les mesures en iode dans les sédiments et eaux interstitielles associées ont également permis d'émettre des hypothèses sur d'autres sources potentielles d'iode associé à la matière organique. A partir des teneurs en iode et en carbone organique dans deux milieux, l'un présentant des conditions oxiques, l'autre anoxiques, [Price & Calvert, 1973] ont montré que les sédiments de surface issus de conditions oxiques étaient particulièrement enrichis en iode. Cependant, leur teneur en iode diminue rapidement dès lors que l'on regarde les sédiments sub-surfaciques, alors que les sédiments issus de conditions anoxiques moins riches en iode en surface, sont peu affectés par la reminéralisation. Cette remobilisation est le résultat des processus de diagénèse précoce, plus efficace dans un milieu oxique ou sub-oxique qui présente une activité microbienne plus importante que dans des conditions anoxiques. Par conséquent, alors que les sédiments de surface des zones oxiques contiennent des teneurs en iode

supérieures à ceux dans les zones anoxiques, la concentration en iode dans le sédiment échantillonné en profondeur est en fait supérieure dans les zones anoxiques car mieux conservée. L'excès d'iode observé sur les sédiments de surface des zones oxiques a suscité l'imagination de divers scénarios tels que l'adsorption en surface de l'iode reminéralisé par la matière organique morte via des réactions enzymatiques à la surface des cellules mortes, ces réactions étant inhibées en milieu anoxique. Une autre explication a été proposée par [Ullman & Aller, 1985] qui pensaient que l'enrichissement observé sur les sédiments de surface provenait principalement de l'adsorption d'iodate piégé dans les phases d'oxy-hydroxydes de fer qui précipitent à la surface des sédiments, après avoir été reminéralisé pendant les processus diagénèse. [François, 1987] a étudié en laboratoire la réactivité chimique des acides humiques présents dans la matière organique envers l'iodure et l'iodate. Il a ainsi montré que, dans des conditions proches de celles de l'eau de mer, les acides humiques réagissent à partir des iodates en les réduisant en  $I_2$  qui s'associe directement à la matière organique sous cette forme ou bien sous forme HOI. Des études plus récentes [Mercier et al., 2000] ont montré que l'iode est associé aux acides humiques de manière covalente.

Dans ce travail, les tests de chimie d'extraction et de purification de l'iode ont été effectués sur des sédiments riches en matière organique. La majorité des expériences a été réalisée sur 2 sédiments récents (mais pré-anthropogénique), riches en iode (100 à 200 ppm). Le premier provient de la côte de l'état d'Oregon aux Etats-Unis et appartient à une section déjà étudiée auparavant en  $^{129}I$  [Moran et al., 1998], noté alors Oregon W7710A-28K. Notre échantillon est à une profondeur de 288-293 cm, il sera désigné par W dans la suite du texte. Le second est un échantillonnage de la carotte ODP 175 site 1084, datée [Giraudeau et al., 1995], prélevée au large de la côte Sud-Ouest africaine au niveau de la Namibie, dans une zone d'upwelling, donc riche en matière organique et par conséquent en iode.

## 1.2 $L^{129}I$

$L^{129}I$  ( $t_{1/2} = 15.7$  Myr) est le seul isotope à longue durée de vie de l'iode. Il est naturellement produit d'une part par spallation du rayonnement cosmique galactique sur les isotopes du Xe dans l'atmosphère, d'autre part par fission spontanée de l'uranium, essentiellement  $^{238}U$ , ce dernier étant présent (i) dans la croûte terrestre,  $^{129}I$  étant relâché dans l'océan lors des éruptions volcaniques; (ii) dans les roches continentales,  $^{129}I$  étant dans ce cas amené à l'océan par érosion; (iii) dans l'océan, produisant alors  $^{129}I$  par désintégration in-situ. Les

données quantitatives correspondant à ces contributions ainsi que l'addition de processus de productions naturelles d' $^{129}\text{I}$  plus minoritaires seront détaillées Chapitre IV, §1.

Depuis les années 1945s environ, l' $^{129}\text{I}$  est également produit par une autre source issue des activités anthropogéniques [*Raisbeck & Yiou, 1999*]. Cette composante additionnelle est constituée des tests des armes nucléaires, des usines de retraitement des déchets nucléaires, des accidents nucléaires tels que celui du réacteur de Chernobyl en 1986. Deux exemples dans notre voisinage sont les usines de retraitements de déchets nucléaires de la Hague en France et de Sellafield en Angleterre. Un exemple de l'impact des tests des armes nucléaires en terme de pollution en  $^{129}\text{I}$  est donné par le rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dans les sédiments marins de surface les plus récents est de l'ordre de  $10^{-10}$  (mesuré au Cap Hatteras) [*Fehn et al., 1986*] tandis que la valeur pré-anthropogénique la plus souvent citée de la littérature est  $1.5 \times 10^{-12}$  [*Moran et al., 1998*]. Cette nouvelle source d' $^{129}\text{I}$  pose potentiellement des problèmes importants de contamination, en particulier dans le cadre de la préparation chimique d'échantillons à partir de faibles quantités en iode total, ceci sans parler des problèmes éventuels de contamination des échantillons de sédiments eux-mêmes pendant leur collecte ou leur stockage. Le développement du protocole chimique s'est essentiellement concentré sur deux préoccupations:

- extraire et purifier de faibles quantités d'iode à partir d'une matrice sédimentaire complexe.
- optimiser les conditions de travail pour éviter au maximum la contamination anthropogénique. On verra dans la suite que ce deuxième point a également eu des conséquences sur le protocole chimique lui-même.

### 1.3 Chimie

Etant donnés les objectifs fixés de cette étude, rappelés en début de ce Chapitre, qui concernent majoritairement l'étude de sédiments anciens, il semble nécessaire de pouvoir utiliser un protocole chimique adapté à l'extraction d'iode à partir d'une quantité raisonnable de sédiment (de l'ordre du gramme). De plus, la limite de détection par SMA au Tandétron pour la mesure des rapports en iode étant  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}=10^{-14}$  [*Raisbeck et al., 2000*], et vus les faibles rapports attendus pour les mesures ( $\leq 1.5 \times 10^{-12}$ ), le protocole a été développé pour extraire l'iode réellement présent dans les sédiments anciens (contenant de faibles quantités d'iode de l'ordre du  $\mu\text{g}$  à quelques dizaines de  $\mu\text{g}$ ) sans ajout d'entraîneur.

### 1.3.1 Extraction de l'iode du sédiment

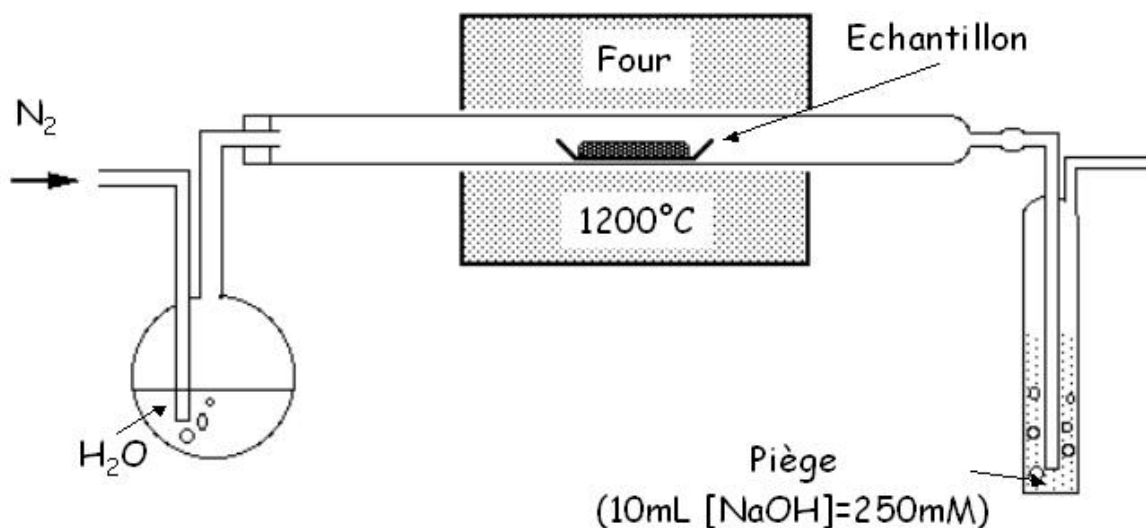
L'iode étant associé à la matière organique, l'idée de départ pour séparer l'iode du sédiment consiste à attaquer cette phase du sédiment. Les méthodes souvent employées dans la littérature sont l'attaque à base d'acide nitrique concentré (e.g. [Fehn et al., 1986]), ou d'eau oxygénée  $H_2O_2$  en milieu acide (e.g. [Tessier et al., 1979] appliqué à des sédiments lacustres oxygènes). Ces méthodes n'ont pas été choisies ici car elles impliquent l'utilisation de réactifs fortement oxydants et en milieu acide, ce qui favorise le risque de perte d'iode sous forme d' $I_2$  au cours de l'attaque. La méthode de fusion alcaline a également déjà été employée [Muramatsu et al., 1984]; dans cette méthode, ce qui est d'ailleurs également vrai pour la méthode  $HNO_3$  concentré, l'attaque n'est pas spécifique à la matière organique et est susceptible de dissoudre également des phases appartenant à d'autres fractions sédimentaires que celle contenant la matière organique (cf. §2.3). La non-spécificité de l'attaque favorise ainsi la présence d'effets de matrice dans l'étape suivante de purification.

Deux méthodes ont été plus particulièrement utilisées au cours de ce travail, l'une par digestion de la matière organique dans une solution alcaline d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH), l'autre jouant sur le caractère volatil de l'iode, la pyrohydrolyse (Fig. 16).

Les résultats des deux Tableaux 6 et 7 suivants correspondent à l'extraction de manière identique à celle proposée par [Martin, 1998] soit une digestion alcaline au TMAH, à l'étuve à  $90^\circ C$ , pendant 2 heures, dans des flacons fermés en téflon. Les concentrations et volume de TMAH employées ont été respectivement modifiés à 25% et 10 mL (pour 1g de sédiment). Toutes les extractions suivantes seront effectuées avec 10 mL de TMAH 25%, au bain-marie, avec agitation magnétique, dans un tube plastique 50 mL de type "Falcon", pendant 2 heures. On utilisera 10 mL de TMAH (cette quantité ayant été définie pour des sédiments très riches en matière organique) quelle que soit la quantité de sédiment utilisée jusqu'à 1g de sédiment (pour faciliter l'agitation dans le cas de faibles quantités de sédiments). Pour des quantités de sédiments  $> 1g$ , la quantité de TMAH est modifiée en fonction de celle de sédiment. Cette méthode d'extraction au TMAH est plus facilement envisageable si l'on doit travailler en boîte à gants, elle est plus propre en utilisant des tubes à usage unique, et elle est a priori au moins aussi efficace, bénéficiant de l'addition de l'agitation ainsi que d'une température légèrement supérieure dans l'échantillon pendant l'extraction.

La pyrohydrolyse a connu un vif intérêt depuis une dizaine d'années et est une technique de choix dans la détermination des éléments volatils. Elle permet l'extraction de ces éléments de

manière spécifique. Des études menées, en particulier sur les halogènes, ont montré, à partir d'échantillons standards, que cette méthode est de plus quantitative, obtenant des rendements toujours très voisins de 100% pour des échantillons couvrant des gammes de concentrations très larges, allant des roches [Michel & Villemant, 2003] aux sédiments [Muramatsu & Wedepohl, 1998]. Pour cette raison, la pyrohydrolyse (suivie de mesures ICPMS) a été utilisée comme référence pour le calcul des rendements d'extraction de l'iode par TMAH dans les sédiments utilisés. Les mesures SMA des échantillons traités par la pyrohydrolyse, ont montré que, malgré plusieurs avantages incontestables de cette technique, elle ne pouvait être utilisée comme méthode d'extraction de nos échantillons car elle apportait une contamination en  $^{129}\text{I}$  de plusieurs ordres de grandeur supérieure à ce que l'on souhaite mesurer par SMA. Les mesures par SMA de blancs de cette technique, c'est-à-dire en mesurant simplement la vapeur d'eau recondensée dans le piège ont mis en évidence une contamination de millions d'atomes d' $^{129}\text{I}$ , prouvant que la contamination majeure n'était pas induite par les échantillons de sédiments.



**Fig. 16: Dispositif de pyrohydrolyse**

Les conditions des mesures en pyrohydrolyse ont été effectuées en collaboration avec l'équipe du Laboratoire de Géochimie des Systèmes Volcaniques de l'IPGP (Université Pierre et Marie Curie, Paris VI), en suivant leur protocole [Michel & Villemant, 2003] en utilisant un piège de soude 10 fois plus concentré, soit  $[\text{NaOH}] = 250\text{ mM}$ . En effet, lors des premiers tests effectués avec  $[\text{NaOH}] = 25\text{ mM}$  suivis de mesures d'iode par ICPMS, la pyrohydrolyse de quelques dizaines à quelques centaines de mg du même sédiment donnait des teneurs en iode de plus en plus faibles chaque fois que la quantité de sédiment augmentait; nous avons également alors



remarqué que le pH des solutions obtenues après pyrohydrolyse des échantillons diminuait avec la quantité de sédiment. L'interprétation que nous en avons donnée était que plus la quantité de sédiment était élevée, plus les quantités d'halogènes relâchées étaient importantes, produisant en particulier HCl, qui abaissait le pH de la solution piège, et par conséquent engendrait des pertes d'iode dont la spéciation est sensible aux variations de pH (dont I<sub>2</sub> volatil). L'utilisation d'une solution piège dix fois plus concentrée a permis de ne plus rencontrer ce problème par la suite. L'erreur analytique des mesures ICP-MS en iode est de ~1% [Michel & Villemant, 2003]; cependant cette valeur doit être considérée comme une valeur inférieure étant donné que la préparation des échantillons correspondant aux mesures présentées dans les Tableaux et Figures suivantes n'ont pas été répliquées.

Sédiment	Age	m <sub>sédiment</sub> (g)	Méthode d'extraction		Rendement %
			TMAH	Pyrohydrolyse	
<b>MD 90940, 2590cm</b>	~3 Myr	1	0,9	2,05	<b>44</b>
<b>ODP 175, site 1084</b>	~20 000 ans	0,01	163	178	<b>92</b>
<b>W</b>	~2000 ans	0.5	174,5	200 <sup>1</sup>	<b>87</b>

**Tableau 6: Mesures ICPMS de l'iode extrait par TMAH dans différents sédiments (<sup>1</sup>d'après [Moran et al., 1998])**

Le Tableau 6 montre que le rendement de l'extraction augmente nettement dans le cas de W et d'ODP 175 qui sont des sédiments relativement récents et riches en matière organique par rapport à MD 90940, sédiment carbonaté âgé de 3 Myr. Ces mesures ICPMS ont été effectuées en milieu basique (NH<sub>3</sub> 0.5%), avec une quantité constante de Cs pour standard interne [Martin, 1998], évitant ainsi les problèmes d'effets mémoires rencontrés en milieu acide [Vanhoe et al., 1993], [Haldimann et al., 2000]. La gamme d'étalonnage des données sur l'extraction avec le TMAH a été faite sur des étalons préparés dans un milieu de TMAH, dans les mêmes conditions que les sédiments. Pour se convaincre de la pertinence de ces mesures, des sédiments, anciens et récents, ont été mesurés de cette manière ainsi qu'en utilisant la méthode des ajouts dosés pour comparaison (Tableau 7). Les deux premiers sédiments sont récents (mais pré-anthropogéniques), le troisième a au moins 66 Myr (Musée d'Histoire Naturelle de Paris).

Echantillon	TMAH (ppm)	TMAH <sub>ajouts</sub> (ppm)
Oregon W (Moran 1998)	174.5	174
Sédiment récent (Orca Basin)	21,6	22,7
Sédiment ancien (> 66Myr)	1,1	1,2

**Tableau 7: Comparaison des résultats ICPMS avec et sans méthode des ajouts dosés**

La mesure de l'iode extrait dans ODP 175, site 1084, montre qu'à partir d'un sédiment riche en matière organique, on peut extraire de l'ordre d'1 µg d'iode avec 10 mL de TMAH à partir de 10 mg de sédiment.

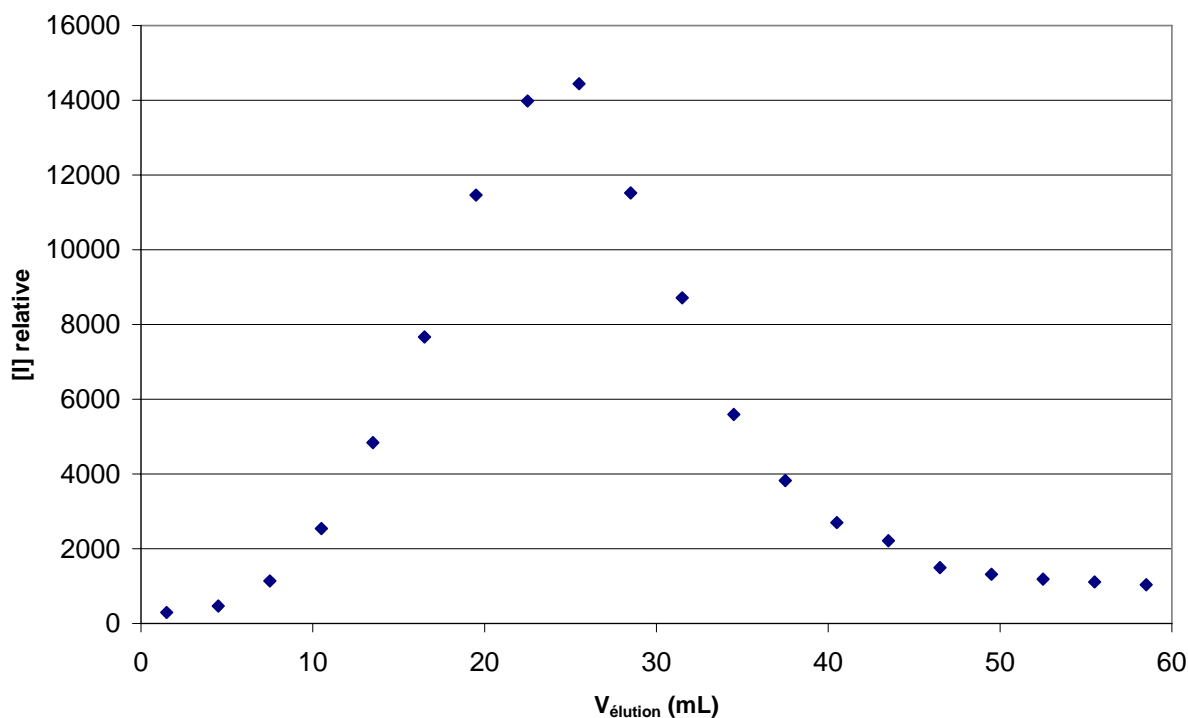
Cette technique d'extraction est également relativement simple à mettre en œuvre, ce qui est un avantage non-négligeable dans le cas de la mise en place du protocole en boîte à gants.

### 1.3.2 Chimie de purification

La technique de purification la plus classique de l'iode est l'extraction solvant-solvant en séparant l'iode mis sous forme I<sub>2</sub> dans le CCl<sub>4</sub> [Goles & Anders, 1962]. Pour mettre l'iode sous forme I<sub>2</sub>, il est nécessaire de se trouver dans des conditions acides (Fig. 15). Or, les sous-produits de la matière organique extraite par le TMAH précipite autour de pH~6,5 (cette valeur variant en fonction de la quantité de sous-produits de la matière organique présente dans l'échantillon). Les mesures avant et après précipitation montrent qu'une partie de l'iode est alors perdue par coprécipitation. Pour éviter ce problème, et du même coup utiliser une solution moins toxique et plus facile à mettre en œuvre en boîte à gants, l'utilisation de la séparation sur résine échangeuse d'ions a été testée. Il s'agit d'une résine BioRad AG1X8, (mesh 100-200), initialement sous forme Cl<sup>-</sup>, convertie sous forme NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. 5 cm de cette résine sont introduits dans une colonne de 10 cm de hauteur, 1 cm de diamètre. Après l'extraction par le TMAH, la solution est ramenée à un pH aux environs de la neutralité (mais sans précipiter la matière organique) avec 1 à 2 mL d'acide ortho-phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%). Le volume d'élution a été déterminé à partir de 100 µg d'I par ICPMS (Fig. 17) et fixé à 50 mL de KNO<sub>3</sub> 2M.

Le choix de l'acide phosphorique permet de limiter les problèmes de perte d'iode par oxydation par rapport au choix de l'acide nitrique. Avec HNO<sub>3</sub>, en plus de l'oxydation possible sous forme d'I<sub>2</sub> (bien qu'a priori relativement faible à pH~6,5-7) une partie de l'iode sera oxydée en IO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Fig. 18), dont la sélectivité (Tableau 8) montre que l'iode a une affinité nettement moins importante avec la résine sous forme iodate que sous forme iodure. Une fois la solution de l'extraction au TMAH passée à travers la résine, on peut optimiser la séparation de l'iode en

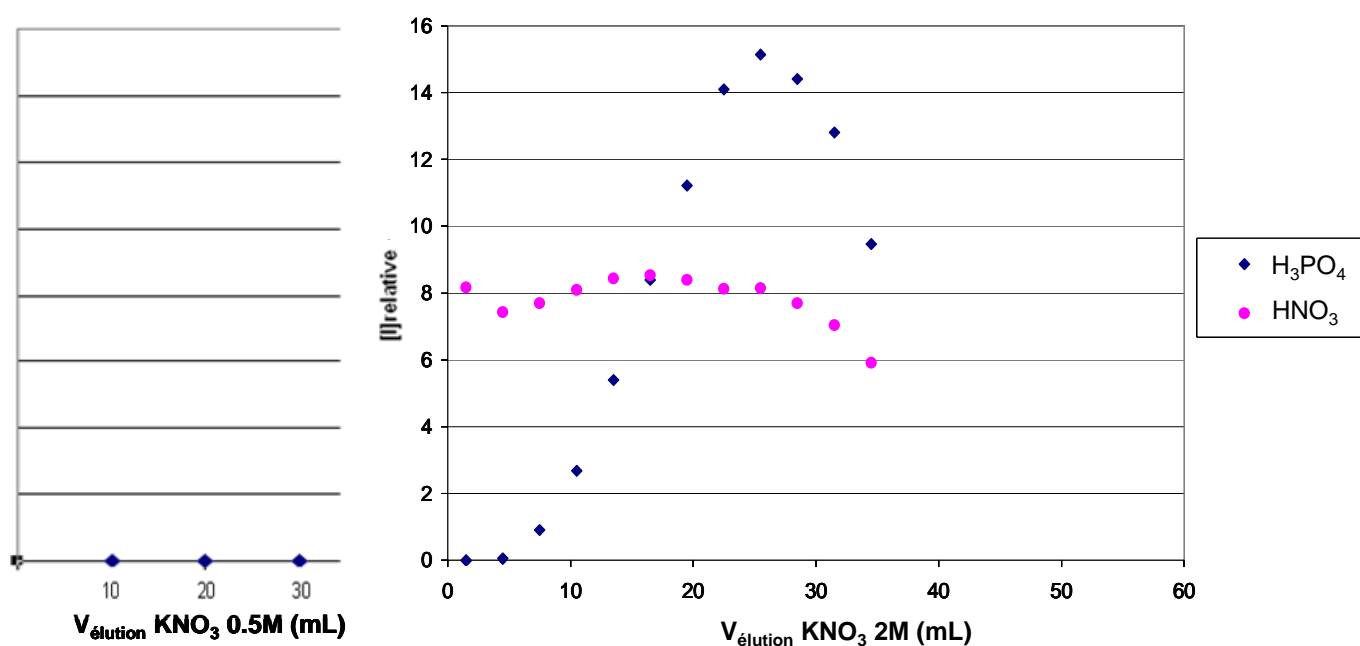
éluant au maximum les autres composés de la solution sans éluer l'iode lui-même. L'acidification de la solution à l' $\text{H}_3\text{PO}_4$  avant son passage par la colonne préserve l'iode sous forme  $\text{I}^-$  (Fig. 18). Le passage par une première élution (n'entraînant pas l'iode sous forme  $\text{I}^-$ ) sera possible afin de séparer les ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , et éventuellement d'autres composés de la solution autres que l'iode, en jouant sur la concentration de l'éluant. L'étape suivante de concentration de l'iode sous forme solide par coprécipitation fera intervenir les ions  $\text{Ag}^+$  qui, sans une élution préliminaire à celle de l'iode, réagirait avec les ions  $\text{PO}_4^{3-}$  une fois la solution basifiée, risquant ainsi de diminuer le rendement de la coprecipitation d' $\text{AgI}$ . Après le passage de l'échantillon de sédiment sur la colonne, une première élution avec  $[\text{KNO}_3]=0.5\text{M}$  d'environ 30 mL est effectuée pour éluer les ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . L'iode, mesuré par ICPMS, est indétectable dans cette première élution (cf. Fig. 18). Le volume exact est déterminé en testant la formation du précipité jaune d' $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .



**Fig. 17: Détermination du volume d'élution de  $\text{KNO}_3$  nécessaire pour séparer l'iode sur AG1X8. L'ordonnée est exprimée comme une concentration relative en iode (signal icp-ms en cps), les effets de matrice du milieu ( $\text{KNO}_3$ ) n'ayant pas été évalués par la méthode des ajouts**

Ion	Sélectivité
$I^-$	175
$Cl^-$	22
$IO_3^-$	5.5
$H_2PO_4^-$	5

**Tableau 8: Sélectivité des ions sur la résine AG1X8 ( $NO_3^-$ )**



**Fig. 18: Comparaison des profils d'éluion avec  $KNO_3$  2M après acidification avec  $HNO_3$  ou  $H_3PO_4$ . L'ordonnée est exprimée comme une concentration relative, les effets de matrice potentiels du milieu n'ayant pas été évalués par la méthode des ajouts**

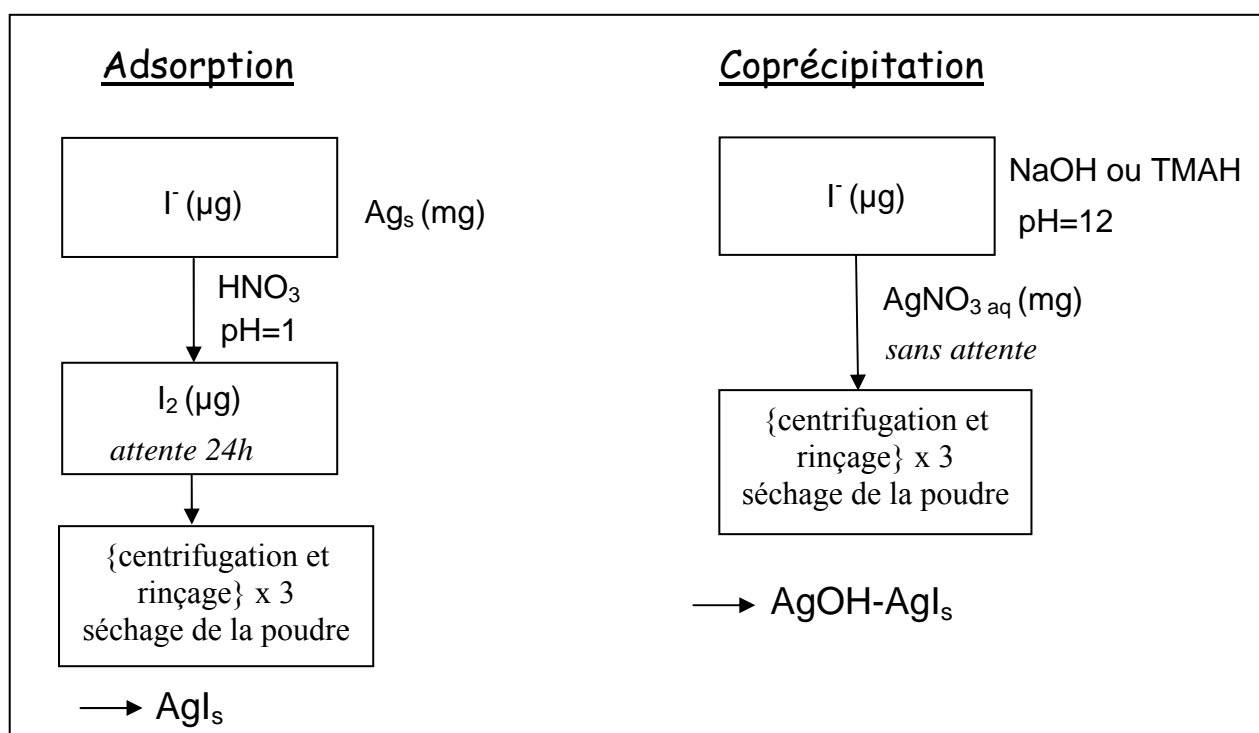
La SMA requiert l'obtention d'un échantillon solide. Après l'étape de purification de l'échantillon, la dernière étape consiste par conséquent à concentrer l'iode, isolé de la matrice initiale, dans une matrice solide.

### 1.3.3 Concentration sous forme solide

Une procédure adaptée à des échantillons contenant de faibles quantités d'iode, permettant la concentration sous forme solide de l'iode par adsorption sur une poudre d'argent, a été développée avec succès au laboratoire il y a quelques années [Yiou *et al.*, 2000]. Cette procédure venait alors s'inscrire dans le cadre de mesures dans des eaux de mer en vue de tracer les courants océanographiques en identifiant le trajet suivi par l' $^{129}\text{I}$  anthropogénique à partir de leur sortie des usines de retraits. Cette procédure a également été appliquée, dans un type de matrice très différent, à l'extraction de quantités d'iode de l'ordre du  $\mu\text{g}$  dans la mesure, sans ajout d'entraîneur, du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ , dans les vins (cf. Annexe 1).

Une autre idée a été de coprecipiter l'iode avec un autre précipité. L'argent paraissant être là aussi le meilleur candidat dans le choix du cation étant donné que  $K_s(\text{AgI}) = 10^{-16}$ .

Aucune étude microscopique n'ayant cependant été effectuée sur le solide synthétisé par ces 2 procédés, on ne peut pas en décrire précisément les mécanismes.



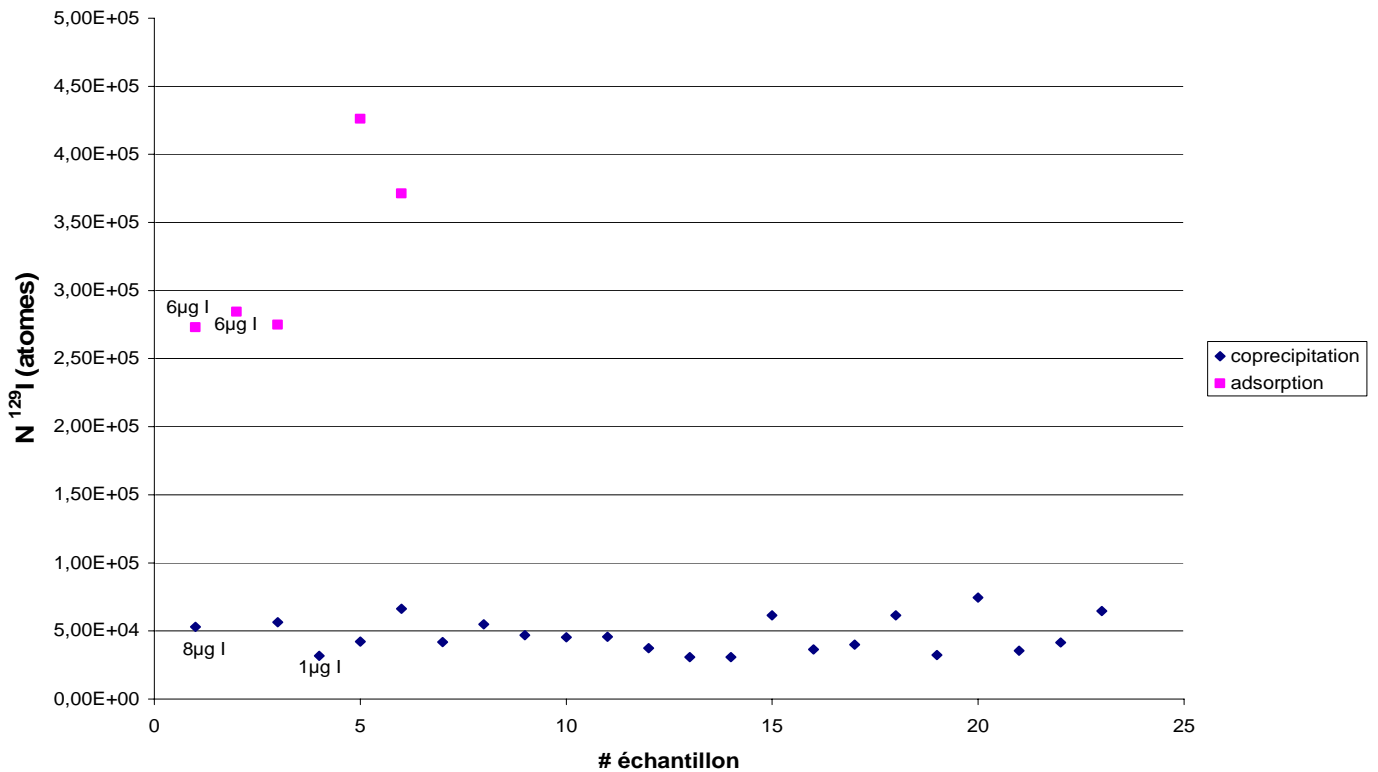
**Fig. 19: Chimie de concentration sous forme solide de  $\mu\text{g}$  d'iode par adsorption ou coprecipitation ("blancs simples")**

Les deux procédés de concentration de l'iode sous forme solide sont présentés Fig. 19. Le solide obtenu est ensuite pressé avec un piston dans une cathode de molybdène trouée au centre (trou d'1 mm de diamètre et d'1 mm de profondeur). L'intégralité du protocole correspondant

aux points des Fig. 20 et 21 (sauf les points “Canada”, réalisés au Canada en salle blanche) a été réalisée dans une boîte à gants sous argon, en légère surpression dans la boîte, en balayage. En effet, comme on le verra dans la suite (§1.4), le nombre d’atomes issu de la contamination lors de la manipulation est souvent non-négligeable (et pas forcément stable au cours du temps car peut dépendre directement des rejets des usines de retraitement) par rapport au nombre d’atomes présents naturellement dans l’échantillon. Une première conséquence des problèmes de la contamination est de devoir effectuer l’ensemble du protocole expérimental dans une boîte à gants sous atmosphère contrôlée.

Les procédés ont été comparés à partir de blancs de quantités similaires d’iode stable, de 6 à 10  $\mu\text{g}$  dans le cas de l’adsorption, de 1 à 10  $\mu\text{g}$  dans le cas de la coprécipitation. Ces blancs ne correspondent qu’à la dernière étape du protocole, à la différence des “blancs complets” qui seront les blancs étant passés par toutes les étapes du protocole. A partir de la quantité connue d’iode introduite au départ, on peut calculer le nombre d’atomes d’ $^{129}\text{I}$  présents dans le blanc en multipliant le nombre d’atomes d’ $^{127}\text{I}$  par le rapport mesuré  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ . Il apparaît que la contamination est plus élevée dans le cas de l’adsorption (cf. Fig. 20). Cependant, les courants en  $^{127}\text{I}$  mesurés lors des mesures SMA sont nettement plus élevés dans le cas de la coprécipitation. Bien que ces courants ne puissent être utilisés quantitativement, ils permettent de poser l’hypothèse que l’adsorption pourrait avoir un rendement inférieur à celui de la coprécipitation. Si c’est effectivement le cas, l’échantillon obtenu par adsorption ne serait pas forcément plus contaminé que celui préparé par coprécipitation, mais son rapport mesuré pourrait refléter la même quantité d’ $^{129}\text{I}$  mélangée à une quantité plus faible d’ $^{127}\text{I}$ . Ceci n’est vrai que si l’on considère que l’ $^{129}\text{I}$  contaminant est introduit indépendamment de l’ $^{127}\text{I}$  (dans le cas contraire, le rendement de la réaction chimique n’aurait pas d’influence sur le rapport mesuré), ce qui revient à supposer que la majeure partie de la contamination est introduite (i) par un des réactifs, la poudre d’Ag étant le réactif le plus susceptible d’être pollué en  $^{129}\text{I}$ ; (ii) après l’adsorption de l’iode de l’échantillon sur l’argent, pendant l’étape de chauffage. Dans cette hypothèse, l’utilisation des quantités initiales en iode pour le calcul du nombre d’atomes d’ $^{129}\text{I}$  rend alors cette valeur artificiellement plus élevée.

Il n’en reste pas moins que si le rendement de l’adsorption est inférieur à celui de la coprécipitation, la contribution de l’ $^{129}\text{I}$  contaminant à la quantité totale d’ $^{129}\text{I}$  présente dans un échantillon sera plus faible dans le cas du procédé le plus efficace. La coprécipitation a donc été choisie comme méthode concentration de l’iode dans une matrice solide.



**Fig. 20: Comparaison de la contamination en <sup>129</sup>I induite par adsorption ou coprécipitation à partir de 10 µg d'I (sauf indication contraire)**

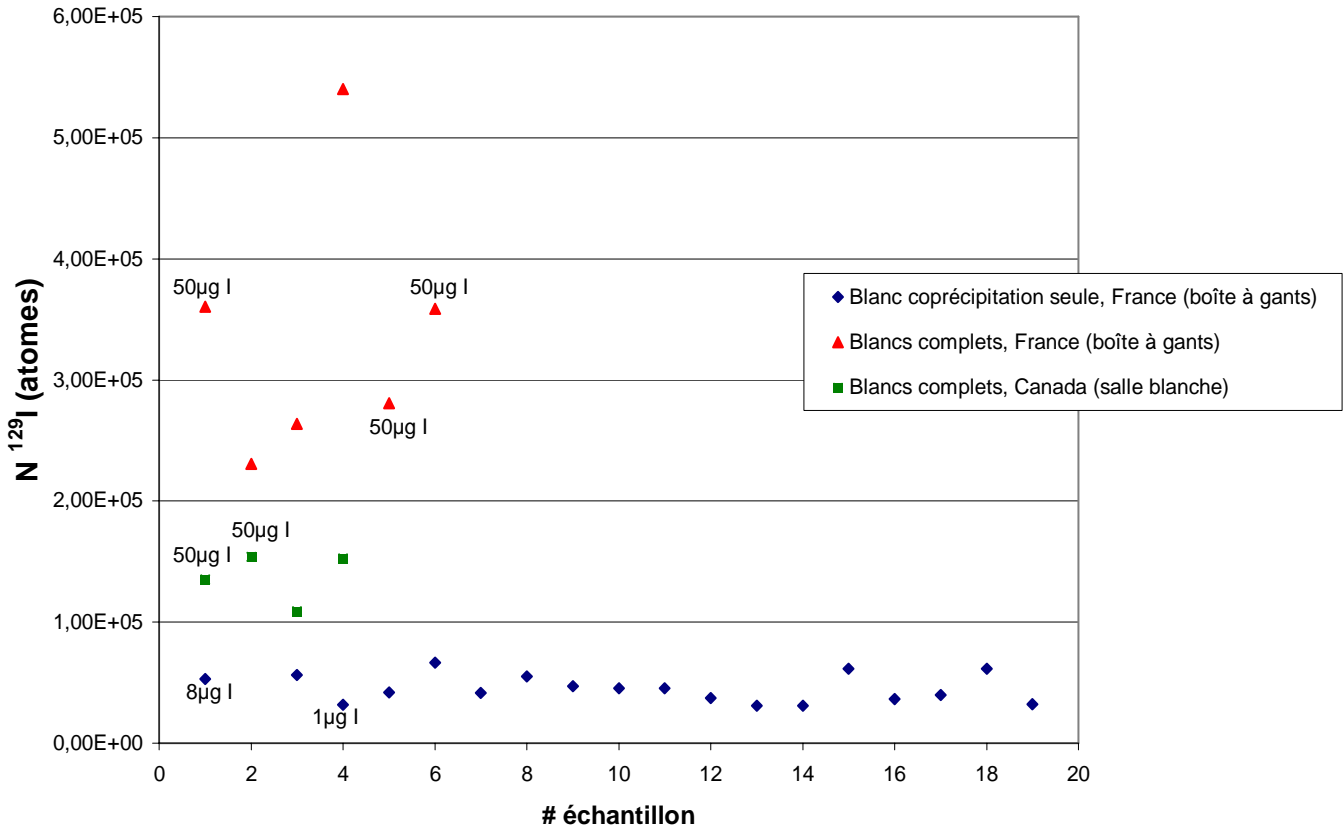
#### 1.4 Contaminations en <sup>129</sup>I

Les problèmes de contamination dans les mesures des rapports <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I dans les sédiments peuvent provenir de deux sources différentes, d'une part de la manipulation, d'autre part de l'échantillon lui-même.

##### 1.4.1 Contamination de la manipulation

Le même type de travail que précédemment a été effectué sur des blancs ayant été soumis à l'intégralité de la procédure chimique (dits "blancs complets" par opposition aux blancs précédents qui ne reflétaient que la contamination introduite par la dernière étape du protocole). La contamination des blancs complets est plus élevée, comme l'indique la Fig. 21.

### Contamination due à la manipulation



**Fig. 21: Contamination en  $^{129}\text{I}$  induite par l'intégralité du protocole à partir de 10 µg I (sauf indication contraire)**

La manipulation a également été effectuée au Canada, dans une salle blanche, ce qui a permis de voir que, même en travaillant dans la boîte à gants, la proximité des usines de retraitement semble avoir une incidence sur la contamination due à la manipulation. Les résultats des mesures des blancs complets, en utilisant 10 µg ou 50 µg d'iode initialement, montrent qu'en utilisant une quantité suffisamment grande d'iode, on parviendrait probablement à des niveaux de blancs acceptables ( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} < 10^{-12}$ ).

#### 1.4.2 Contamination de l'échantillon de sédiment

Les mesures utilisant le protocole décrit précédemment sur des sédiments marins, riches en iode, récents mais pré-anthropogéniques, ont toutes donné des rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} > 10^{-11}$ . Il est donc apparu très probable que l'échantillon apporte lui-même une contamination additionnelle acquise pendant sa collecte ou son stockage. Cette hypothèse a été confirmée par l'abaissement de ce rapport après l'addition d'une étape préliminaire de lavage à l'eau déionisée, ce qui avait



été utilisé par [Fehn et al., 1986]. Les rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  obtenus à l'issue de ce lavage ont donc confirmé la nécessité de l'addition d'une étape préliminaire au protocole expérimental (Tableau 9); cependant, les rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  mesurés restant élevés en comparaison de la valeur pré-anthropogénique communément admise ( $1.5 \times 10^{-12}$  [Moran et al., 1998]), le développement d'une étape de lavage plus efficace semblait nécessaire.

<b>Solution de lavage</b>	<b>m<sub>sédiment sec</sub> (mg) ODP 175, 1084 (~80 000 ans)</b>	<b>Quantité d'I estimée dans l'échantillon (µg)</b>	<b><math>^{129}\text{I}/^{127}\text{I}</math></b>
<i>Aucune</i>	100	15	$6.7 \pm 0.7 \times 10^{-11}$
UPW (Ultra Pure Water)	100	15	$2.2 \pm 0.2 \times 10^{-11}$
NH <sub>2</sub> OH.HCl dans HOAc	50	8	$1.3 \pm 0.1 \times 10^{-11}$
NH <sub>2</sub> OH.HCl dans HOAc	250	38	$3.7 \pm 0.4 \times 10^{-12}$
NH <sub>2</sub> OH.HCl dans HOAc	500	75	$2.8 \pm 0.3 \times 10^{-12}$
NH <sub>2</sub> OH.HCl dans HOAc	1000	150	$2.8 \pm 0.3 \times 10^{-12}$
Reagent blank		10	$5.2 \pm 0.5 \times 10^{-12}$
Reagent blank		50	$1.4 \pm 0.1 \times 10^{-12}$

**Tableau 9: Résultats obtenus en ajoutant une étape de lavage au protocole expérimental**

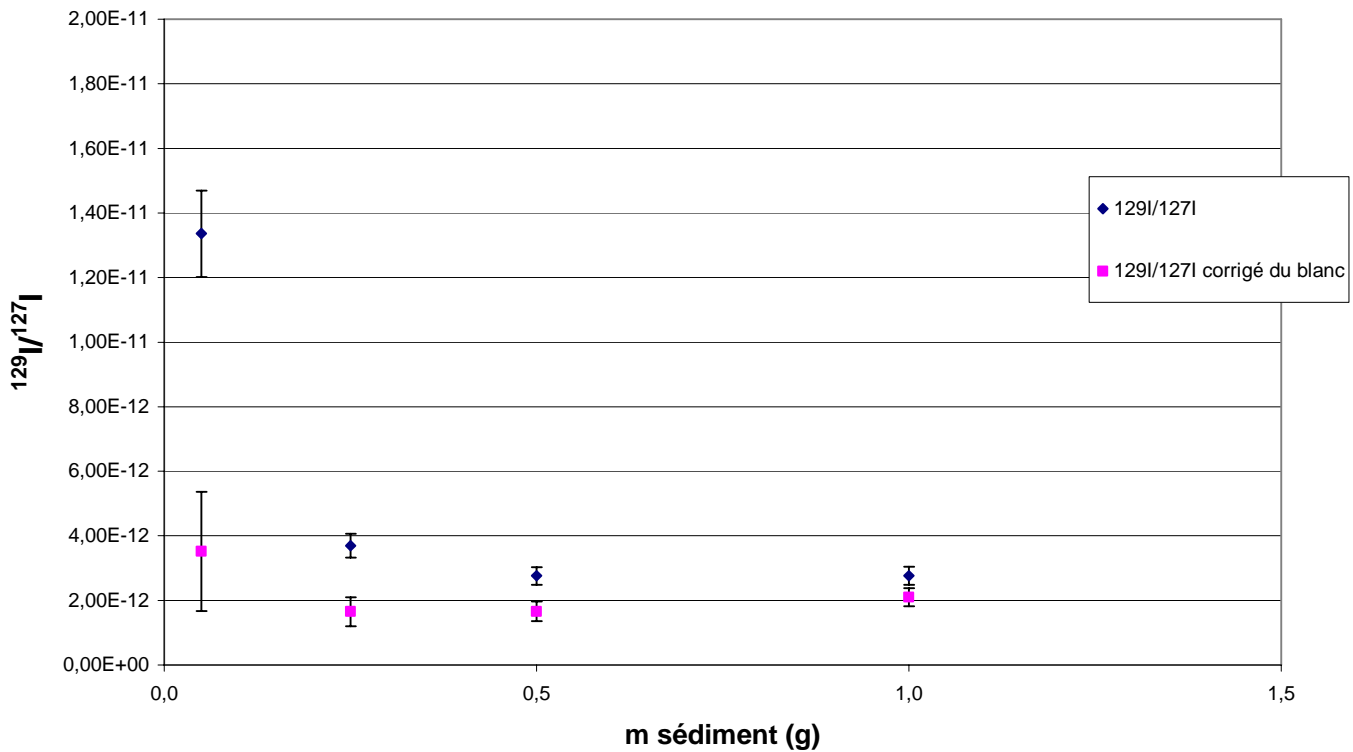
L'idée de base de la chimie du lavage du sédiment part de l'hypothèse que l' $^{129}\text{I}$  anthropogénique n'est pas lié au sédiment de la même manière que l'iode naturellement associé au sédiment. La chimie du lavage consiste à utiliser l'étape précédant l'attaque de la matière organique dans une méthode classique d'extraction séquentielle sur des sédiments marins [Tessier et al., 1979 (alors appliqué à des sédiments lacustres oxiques)]. Cette étape précédente est l'attaque des oxy-hydroxydes de fer et de manganèse avec une solution de NH<sub>2</sub>OH.HCl (0.04 M) dans un milieu acide acétique (25% V/V). Le résultat de l'addition de cette étape de lavage au protocole montre qu'elle a effectivement un effet significatif sur le rapport obtenu (cf. Tableau 9).

Avec cette nouvelle étape, un échantillon d'environ 80 000 ans a été traité pour différentes quantités de sédiment (inclus dans le Tableau 9). De cette manière, la variation du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  nous renseigne sur l'origine des atomes d' $^{129}\text{I}$ . En effet, trois sources d' $^{129}\text{I}$  peuvent contribuer au rapport mesuré (i) l' $^{129}\text{I}$  présent naturellement dans l'échantillon (correspondant à

la valeur pré-anthropogénique recherchée); (ii) éventuellement une contamination restante du sédiment lui-même; (iii) l' $^{129}\text{I}$  issu de la contamination due à la manipulation (que l'on retrouve dans les blancs associés). Cette dernière source est précisément testée par la mesure du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  en fonction de la quantité de sédiment utilisée. Si la contamination ne provient que de la manipulation, elle contribuera de moins en moins chaque fois que l'on utilisera une quantité de sédiment plus importante. Au contraire, si la contamination provient essentiellement de l'échantillon lui-même, elle sera indépendante de la quantité de sédiment utilisée. Les résultats sont présentés Fig. 22.

A partir du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  mesuré dans les échantillons, on calcule la concentration en  $^{129}\text{I}$ . Cela suppose de connaître la teneur en iode de l'échantillon. La concentration en iode de la même carotte sédimentaire, mais légèrement plus récente (~20 000 ans), a été déterminée par pyrohydrolyse (178 ppm), ainsi que le rendement (92%) de l'extraction au TMAH de ce même sédiment (cf. Tableau 6). En estimant les quantités d'iode total contenu dans les échantillons à partir de ces valeurs (cf. Tableau 9), on obtient le nombre d'atomes d' $^{129}\text{I}$  contenu dans l'échantillon, auquel on soustrait le nombre moyen d'atomes d' $^{129}\text{I}$  issus de la manipulation donné par les blancs associés (complets, en France, sous boîte à gants), soit en moyenne 340 000 atomes d' $^{129}\text{I}$ . Le nombre d'atomes d' $^{129}\text{I}$  issu de l'échantillon corrigé du blanc ainsi calculé, divisé par le nombre d'atomes d' $^{127}\text{I}$  présent dans le sédiment, nous donne  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}_{\text{corr}}$ . Cette valeur est une valeur supérieure car d'une part, le sédiment (~80 000 ans), en vieillissant, a pu reminéraliser davantage d'iode et par conséquent, avoir une teneur inférieure à celle utilisée. De plus, la matière organique restant présente dans le sédiment au fil du temps est vraisemblablement celle qui résiste le mieux à l'oxydation et est donc plus réfractaire, son extraction en étant potentiellement plus difficile. D'autre part,  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}_{\text{corr}}$  est une valeur supérieure car on a considéré dans le calcul que le rendement de la chimie était le même de 100 mg à 2g de sédiment utilisé, ce qui n'a pas été vérifié au-delà de l'extraction. Par ailleurs, on doit également considérer l'hypothèse d'une contamination rémanente du sédiment lui-même pour expliquer la valeur du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}_{\text{corr}}$  obtenu pour les plus grandes quantités de sédiment utilisées, ce qui en fait une valeur supérieure du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  pré-anthropogénique.

### $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ , ODP 175 ~80000 ans



**Fig. 22:**  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dans ODP 175, site 1084, ~80 000 ans en fonction de la quantité de sédiment utilisée

Nous avons réalisé que cette étape préliminaire de lavage permettait de séparer la phase authigène du sédiment avant d'extraire l'iode, permettant ainsi potentiellement de mesurer  $^{129}\text{I}$ , le  $^{60}\text{Fe}$ , et  $^{26}\text{Al}$  à partir du même échantillon de sédiment. Cette possibilité présente l'avantage, dans l'hypothèse où l'un des isotopes est trouvé en excès, de savoir précisément où rechercher le signal potentiel des autres isotopes d'intérêt. Par conséquent, cela évite d'avoir à rechercher un isotope sur une carotte à partir d'un signal trouvé sur une autre carotte, chacune de ces carottes étant datée, ces datations étant plus ou moins précises (cf. Chapitre IV pour les détails sur la datation des sédiments), ce qui imposera un échantillonnage souvent important sur la nouvelle carotte. Cette constatation est d'autant plus intéressante en regard de la nature géochimique des croûtes ferromanganésiennes, objet sur lequel la première indication de l'existence de la trace géologique d'une SNe a été observée.

## 2. Le Fer et l'Aluminium

### 2.1 Géochimie des croûtes Fe-Mn

C'est pendant l'expédition "Challenger" de 1873 à 1876 que de nouveaux objets géologiques, concrétions essentiellement composées de fer et de manganèse, ont été découverts, puis étudiés pour la première fois par James Murray [Murray, 1876].

Jusqu'à la fin des années 70, on ne distinguait pas précisément les croûtes ferromanganésiennes des nodules. On parlait généralement de dépôts ferromanganésiens que l'on distinguait surtout par le lieu où on les collectait, à des profondeurs abyssales, ou encore sur des monts sous-marins. S'il y a bien des similarités entre les deux types d'objets, il y a cependant également des différences importantes entre les nodules et les croûtes, outre leur différence évidente de morphologie. Les nodules se forment à partir d'un morceau de roche, d'os, ou d'un ancien fragment d'un autre nodule, à la surface des sédiments marins [Hein et al., 2000]. Les croûtes ferromanganésiennes se forment majoritairement sur les monts sous-marins et au niveau des dorsales, où les courants ont empêché l'accumulation de sédiments marins pendant des millions d'années. Les nodules et croûtes croissent très lentement (typiquement quelques mm/Ma) et de manière essentiellement authigène, c'est-à-dire en incorporant des éléments issus de la phase soluble dans le milieu avec lequel elles sont en contact. Ce milieu définit leur origine génétique [Hein et al., 2000]. Les éléments incorporés dans les croûtes Fe-Mn peuvent provenir essentiellement de deux contributions, l'une hydrogénétique (à partir des composés solubles dans l'eau de mer), l'autre hydrothermale. Les nodules se forment également essentiellement de manière authigène mais les éléments participant à leur croissance sont issus d'une combinaison de contributions généralement différentes, d'une part directement de l'océan (contribution hydrogénétique), d'autre part des phases reminéralisées des sédiments avec lesquels les nodules sont au contact (diagénétique). Ces différences génétiques entre les croûtes et les nodules se traduisent par des différences de composition chimique et de minéralogie des phases en présence. Elles résultent de l'apport direct d'éléments différents et de conditions pH-rédox différentes qui régissent la forme des espèces chimiques et la minéralogie des phases [Glasby, 1972], [Lyle et al., 1977]. En particulier, le rapport Mn/Fe donne des informations sur l'origine génétique [Lyle et al., 1977]. Mn/Fe est généralement plus élevé ( $\geq 2.5$ ) dans le cas des nodules que dans le cas des croûtes ( $\leq 2.5$ ). Ceci peut s'expliquer par le fait que la séquence de la diagénèse précoce entraîne la reminéralisation de  $Mn^{2+}$  avant celle de  $Fe^{2+}$ , ce dernier étant, de plus, moins soluble [Marchig & Gundlach, 1981]. La proximité d'une zone d'activité

volcanique peu également favoriser la diminution du rapport Mn/Fe par une incorporation additionnelle de fer [Cronan, 1977].

## 2.2 Croûte Fe-Mn VA 13/2

La croûte sur laquelle la première indication de trace de SNe a été observée avait été prélevée sur un mont sous-marin, dans la zone équatoriale du Pacifique ( $9^{\circ}18' N$ ,  $146^{\circ}03' W$ ) à 4830 m de profondeur, au cours de l'expédition "Valdivia" VA 13/2 en 1976 [Friedrich & Schmitz-Wiechowsky, 1980]. Suite à la collecte de cette croûte de 20 à 40 cm d'épaisseur, la minéralogie et la composition chimique a été étudiée et décrite en fonction de la profondeur. Elle se divise en plusieurs zones séparées en trois, supérieure (~6 cm), médiane (~4.5 cm), et inférieure, elles-mêmes subdivisées. L'excès de  $^{60}\text{Fe}$  a été observé entre 6 et 8 mm [Knie et al., 2004], on s'intéressera donc plus particulièrement à la zone supérieure de la croûte. Le rapport Mn/Fe (~1.4) indique une croissance de type hydrogénétique dans la zone supérieure. Cette croûte a par la suite été datée au  $^{230}\text{Th}$  entre 0 et 1.4 mm, et par SMA au  $^{10}\text{Be}$  sur 38 mm [Segl et al., 1984]. Ces mesures ont montré la présence de plusieurs zones de taux de croissances différents sur les 38 mm étudiés. Entre 1.4 et 16 mm, le taux de croissance a été estimé  $2.7 \pm 0.13$  mm/Myr et  $2.3 \pm 0.2$  mm/Myr à partir des concentrations en  $^{10}\text{Be}$  et des rapports  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ , respectivement. Knie et al. ont pris la moyenne de ces deux valeurs, soit 2.5 mm/Myr, et en ont déduit que le signal observé datait de  $2.8 \pm 0.4$  Myr.

## 2.3 Fe et Al dans les sédiments marins

Les sédiments marins sont constitués de différentes composantes, dont les contributions respectives dépendent de multiples facteurs tels que la proximité des côtes, le taux de productivité biologique, l'activité hydrothermale du site, la profondeur (en particulier par rapport à la profondeur de compensation des carbonates de calcium), ou encore les conditions redox du milieu.

Ces composantes ont été définies de différentes manières selon les auteurs. Les différentes catégories peuvent être classées en fonction de leur origine génétique [Goldberg, 1954]. Dans ce cas, on peut définir (i) une fraction terrigène ou détritique composée de la phase particulière issue de l'érosion des roches continentales; (ii) une fraction biogène liée à l'activité biologique; les organismes marins sont constitués de matière organique et d'un squelette qu'ils vont déposer dans les sédiments après leur mort; le squelette (aussi appelé test lorsqu'il est interne, ou coquille

lorsqu'il est externe) se compose de carbonates de calcium (calcite ou/et aragonite): foraminifères (zooplancton) et coccolithophoridés (phytoplancton), et d'opales (silicates amorphes): radiolaires (zooplancton) et diatomées (phytoplancton); (iii) une fraction authigène formée à partir des composés solubles dans l'eau de mer (comme vu plus haut, cette composante peut être subdivisée en hydrogénétique, hydrothermale, et diagénétique); (iv) une fraction volcanogène résultant de l'accumulation de cendres ou de débris d'origine volcanique; (v) une fraction cosmogène, négligeable en abondance, composée de particules d'origine extra-terrestre. Une autre manière de classer ces composantes est de définir les phases en fonction de leur composition chimique, typiquement dans le cadre du développement de protocoles expérimentaux d'extraction séquentielle dans les sédiments [Tessier *et al.*, 1979]. On définit alors (1) la fraction échangeable (la plus soluble) composée d'éléments adsorbés sur les autres phases; (2) la fraction carbonatée; (3) la phase authigène majoritairement composée d'oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse ainsi que des éléments en traces qu'ils ont piégés par adsorption ou coprécipitation; (4) la matière organique; (5) le résidu essentiellement composé de silicates amorphes (opales) et de minéraux alumino-silicatés (détritiques), ce qui en fait la phase la plus insoluble.

Le fer et de l'aluminium sont présents de façon largement majoritaire dans la phase résiduelle, ce qui explique l'avantage, à partir d'une extraction séquentielle, de mesurer les rapports en  $^{60}\text{Fe}/\text{Fe}$  et  $^{26}\text{Al}/\text{Al}$  dans la phase authigène, de sorte de ne pas diluer le signal par une contribution importante de l'isotope stable correspondant.

Du fait de la nature géochimique de la croûte Fe-Mn, nous avons entrepris de mesurer, en utilisant le protocole expérimental mis en place, les rapports en  $^{60}\text{Fe}/\text{Fe}$  et  $^{26}\text{Al}/\text{Al}$  dans la phase authigène d'une carotte sédimentaire marine datée, entre 2.4 et 3.2 Myr. L'ensemble des résultats correspondant à cette étude fait l'objet du Chapitre IV.

### **3. Procédure d'extraction et de séparation de l'iode, et du fer et de l'aluminium authigènes dans les sédiments marins**

La procédure de préparation des échantillons de sédiment marin en vue de mesurer l' $^{129}\text{I}$  a été décrite §1. Comme déjà mentionné précédemment, la méthode de lavage la plus efficace pour nettoyer l' $^{129}\text{I}$  contaminant présent dans les sédiments avant l'extraction permet d'extraire le Fe et l'Al authigènes. Le lavage est effectué, pour 1 g de sédiment sec, avec 20 mL de

NH<sub>2</sub>OH.HCl (0.04M) dans HOAc (25% V/V) pendant 6 heures, avec agitation, au bain-marie à 100°C. Après centrifugation, la solution est évaporée jusqu'à sec et reprise avec 10M HCl. La solution est alors centrifugée à nouveau pour éliminer des restes éventuels de particules en solution. L'étape suivante consistera à effectuer une séparation sur colonne, permettant d'une part de donner l'accès à la mesure de différents isotopes (tels que <sup>26</sup>Al, <sup>60</sup>Fe), d'autre part de séparer certaines interférences telle que <sup>60</sup>Ni, isobare du <sup>60</sup>Fe interférant lors des mesures SMA. La solution reprise avec 10M HCl est alors chargée sur une colonne BioRad AG1X8, de 20 cm de hauteur, 1 cm de diamètre, remplie de résine anionique 100-200 mesh, sous forme Cl<sup>-</sup>, après avoir été rincées avec 60 mL d'UPW et conditionnée avec 20 mL de 10M HCl. Le passage de la solution ainsi que, une fois la solution passée, l'élution de 25 mL de 10M HCl sont rassemblées et forment la "fraction cationique" contenant Al, Ni et Be. Une seconde élution de 40 mL de 7.1M HCl constitue la fraction contenant Mn, laissant la possibilité de mesurer le <sup>53</sup>Mn ultérieurement. Enfin, 50 mL d'UPW permettent d'éluer le fer. Fe est ensuite précipité sous forme Fe(OH)<sub>3</sub> avec NH<sub>3aq</sub> de sorte de séparer davantage le fer du Ni restant en traces, le nickel étant complexe dans ce milieu sous forme [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>. Le précipité d'hydroxyde de fer est redissout avec HCl pour purification puis reprécipité avec NH<sub>3aq</sub>. Le précipité est rincé et centrifugé trois fois à l'UPW, puis séché dans un creuset en porcelaine à 80°C. Le <sup>60</sup>Fe est ensuite mesuré par SMA à Garching (Munich), après avoir mélangé la poudre de fer à environ de le double (en masse) de poudre d'argent puis mis la poudre obtenue en cathode.

La "fraction cationique" est évaporée de sorte qu'il reste quelques mL de solution pour éviter que NH<sub>4</sub>Cl ne précipite dans l'étape suivante dans laquelle Al est précipité avec NH<sub>3aq</sub>. Le précipité d'Al(OH)<sub>3</sub> est rincé et centrifugé trois fois à l'UPW ammoniacquée de sorte que pH = 8. Al(OH)<sub>3</sub> est ensuite séché dans un creuset en quartz sur plaque chauffante puis chauffé 45 minutes dans un four à 900°C, formant une poudre d'alumine. La poudre d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est alors mise en cathode avant que l'<sup>26</sup>Al ne soit mesuré par SMA au Tandétron de Gif-sur-Yvette.

Si l'on veut mesurer <sup>10</sup>Be dans la phase authigène du sédiment, on ajoute alors un entraîneur (250 µg de <sup>9</sup>Be) à la première étape (c'est-à-dire à la solution de lavage), puis une étape additionnelle de séparation d'Al et Be est nécessaire, en utilisant une colonne BioRad AG 50W-X8 pré-remplie de 2 mL de résine 100-200 mesh sous forme H<sup>+</sup>. Le Be est élué avec 25 mL de 1M HCl puis Al est élué avec les 20 mL suivants de 6M HCl. Al et Be sont (séparément) précipités avec NH<sub>3aq</sub>, rincés et centrifugés trois fois à l'UPW ammoniacquée de sorte que pH = 8. Al(OH)<sub>3</sub> suit le protocole décrit précédemment. Be(OH)<sub>2</sub> est séché dans un creuset en quartz sur plaque chauffante puis chauffé 45 minutes dans un four à 900°C. La

poudre de BeO est ensuite mélangée à une poudre de Nd puis mesurée par SMA au Tandétron de Gif-sur-Yvette.

L'ensemble de la procédure est illustrée à la Figure 1 de l'annexe 1.





## *Chapitre IV*

### *Résultats*



## 1. Prédictions théoriques des signatures en $^{60}\text{Fe}$ , $^{26}\text{Al}$ , et $^{129}\text{I}$

En 1996, Ellis & Schramm [Ellis et al., 1996] ont estimé, pour une dizaine de noyaux, les anomalies isotopiques sur Terre résultant de l'explosion d'une SN proche du système solaire (Tableau 10). Les calculs présentés ci-dessous suivent une démarche similaire à celle de cette étude. Il existe néanmoins quelques différences qu'il est intéressant de souligner, certaines générales sur la démarche ou bien les conditions initiales, d'autres plus particulièrement sur les résultats relatifs à  $^{129}\text{I}$ ,  $^{26}\text{Al}$ , et  $^{60}\text{Fe}$ .

ICE-CORE SIGNATURES FOR A SUPERNOVA AT 20 PARSECS (in atoms  $\text{g}^{-1}$ )

Isotope	Supernova Ejecta	Swept-up	Cosmogenic	Total Signal	Cosmogenic Background	Fission Background	Total Background
$^{10}\text{Be}$ .....	...	...	$1.9 \times 10^6$	$1.9 \times 10^6$	$2.2 \times 10^6$	...	$2.2 \times 10^6$
$^{26}\text{Al}$ .....	$8.4 \times 10^6$	$9.3 \times 10^4$	$3.1 \times 10^3$	$8.4 \times 10^6$	$3.5 \times 10^3$	...	$3.5 \times 10^3$
$^{36}\text{Cl}$ .....	$4.8 \times 10^6$	$2.2 \times 10^4$	$6.6 \times 10^4$	$4.9 \times 10^6$	$7.5 \times 10^4$	...	$7.5 \times 10^4$
$^{41}\text{Ca}$ .....	$1.5 \times 10^6$	$6.7 \times 10^3$	1.4	$1.5 \times 10^6$	1.6	...	1.6
$^{53}\text{Mn}$ .....	$2.3 \times 10^7$	$1.3 \times 10^6$	0.7	$2.4 \times 10^7$	0.79	...	0.79
$^{59}\text{Ni}$ .....	$1.0 \times 10^7$	$1.2 \times 10^4$	...	$1.0 \times 10^7$	$1.6 \times 10^{-3}$	...	$1.6 \times 10^{-3}$
$^{60}\text{Fe}$ .....	$1.2 \times 10^6$	$5.4 \times 10^3$	1.4	$1.2 \times 10^6$	1.6	...	1.6
$^{129}\text{I}$ .....	$6.9 \times 10^3$	$1.7 \times 10^3$	1.4	$8.6 \times 10^3$	1.6	1.1	2.7
$^{146}\text{Sm}$ .....	0.32	0.50	...	0.82	...	6.7	6.7
$^{244}\text{Pu}$ .....	69	86	...	$1.6 \times 10^2$	...	...	...

**Tableau 10: Prédictions théoriques d'anomalies isotopiques, dans une carotte glacière, résultant d'une SNe à 20 pc [Ellis et al., 1996]**

- Les calculs d'Ellis et al. ont pour but d'estimer le signal de l'explosion d'une SN de  $20 M_{\odot}$  à 20 pc (qui déposerait son empreinte sur Terre aujourd'hui), pour une carotte glacière de densité 1, de taux d'accumulation 1 cm/an. Nos calculs estiment le signal d'une SN ayant explosé il y a 2.8 Myr, dans une carotte sédimentaire marine, ayant les caractéristiques de celle sur laquelle nous avons travaillé (densité in-situ 1.6, taux de sédimentation de 3 cm/1000 ans, de concentrations en Fe et Al authigènes 0.5% wt et 0.1% wt, respectivement).

- Les calculs d'Ellis et al. partent des prédictions des modèles théoriques de nucléosynthèse stellaire, [Woosley & Weaver, 1995] pour  $^{26}\text{Al}$  et  $^{60}\text{Fe}$ , [Cameron et al., 1993] pour  $^{129}\text{I}$ . De notre côté, le signal en  $^{60}\text{Fe}$  a été calculé à partir du flux dans le milieu interstellaire local (LIS) déduit de la mesure dans la croûte Fe-Mn [Knie et al., 2004]; le calcul des anomalies attendues en  $^{26}\text{Al}$  et  $^{129}\text{I}$  utilise également cette valeur couplée à celle du rapport de production (par rapport au  $^{60}\text{Fe}$ ) issu des modèles de nucléosynthèse stellaire. Les rapports de production utilisés proviennent de modèles théoriques (i) de synthèse de noyaux r (donnés par [S. Goriely,

pers. com.]) pour le calcul de l' $^{129}\text{I}$ ; (ii) de trois différentes prédictions pour l' $^{26}\text{Al}$  [Woosley & Weaver, 1995], [Rauscher et al., 2002], et [Limongi & Chieffi, 2003].

- Pour chaque noyau, Ellis et al. ont calculé l'apport au signal de la matière entraînée par le passage de l'onde de choc dans le milieu interstellaire ("swept-up"). Cette valeur est donc fortement dépendante de la densité de ce dernier. Les calculs d'Ellis et al. prennent une densité  $n_{\text{LIS}}=1$ . Dans notre cas, la contribution "swept-up" a été considérée comme négligeable, d'une part, dans le cas du  $^{60}\text{Fe}$  et de l' $^{26}\text{Al}$ , à cause des périodes relativement courtes des noyaux (ce qui se retrouve dans les calculs du signal "swept-up" d'Ellis et al. si on le compare au signal directement issu de la SN); d'autre part parce que, comme expliqué au Chapitre I, l'hypothèse de l'explosion d'une SN proche du système solaire il y a quelques millions d'années laisse penser que l'onde de choc a essentiellement traversé la Bulle Locale, et donc un milieu de densité 100 à 1000 fois plus faible que le milieu interstellaire moyen.

### 1.1 Le $^{60}\text{Fe}$

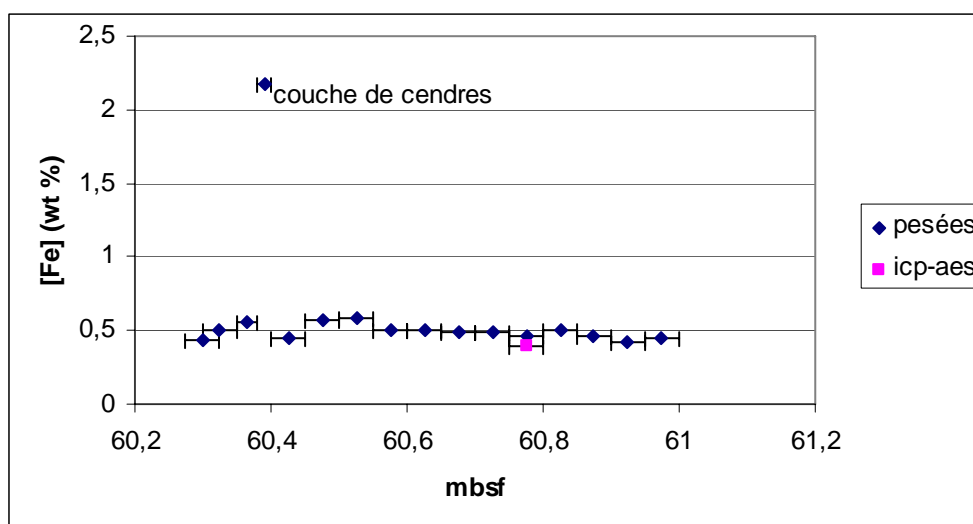
A partir des données de [Knie et al., 2004] en  $^{60}\text{Fe}$  ( $t_{1/2} = 1.49$  Myr) et des caractéristiques de notre sédiment, (densité in-situ, teneur en Fe dans la phase authigène), il est possible de calculer le rapport  $^{60}\text{Fe}/\text{Fe}$  attendu (Tableau 11 et Fig. 24). Le temps de déposition de la SN sur Terre (équivalent à la largeur de l'onde de choc dans le cas de l'étude de noyaux de temps de résidence relativement courts dans l'océan) a été pris égal à 10000 ans dans les calculs.

$^{60}\text{Fe}$				
Sédiment ODP 162, site 985, 3 cm/kyr	2,8 Myr	Unité	Remarques	Calculs
Knie $^{60}\text{Fe}$ LIS fluence	$2,00 \times 10^9$	at/cm <sup>2</sup>		
Knie $^{60}\text{Fe}$ fluence sur Terre	$5,00 \times 10^8$	at/cm <sup>2</sup>		$\text{Surface}_{\text{Terre}} = 4\pi \times R_{\text{Terre}}^2$
$^{60}\text{Fe}$ fluence sur Terre corrigé de la désintégration	$1,36 \times 10^8$	at/cm <sup>2</sup>	$t_{1/2} = 1,49$ Myr	$^{60}\text{Fe}_{\text{corr}} = ^{60}\text{Fe} / 2^{(2,8/1,49)}$
$[^{60}\text{Fe}]_{\text{vol}}$ dans le sédiment	$4,53 \times 10^6$	at/cm <sup>3</sup>	$\text{Sed}_{\text{rate}} = 3 \times 10^{-3}$ cm/an	$[^{60}\text{Fe}]_{\text{v}} = ^{60}\text{Fe fluence} \times \text{Sed}_{\text{rate}} \times t_{\text{déposition}}$
$[^{60}\text{Fe}]_{\text{m}}$ dans le sédiment	$2,83 \times 10^6$	at/g	$d = 1,6$ g/cm <sup>3</sup>	$[^{60}\text{Fe}]_{\text{m}} = [^{60}\text{Fe}]_{\text{v}} / d$
$[^{56}\text{Fe}]_{\text{m}}$ dans le sédiment	$5,38 \times 10^{19}$	at/g	0,5% wt Fe	$N_{\text{AV}} \times 0.005/56$
$R = ^{60}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	$5,27 \times 10^{-14}$	at/at		

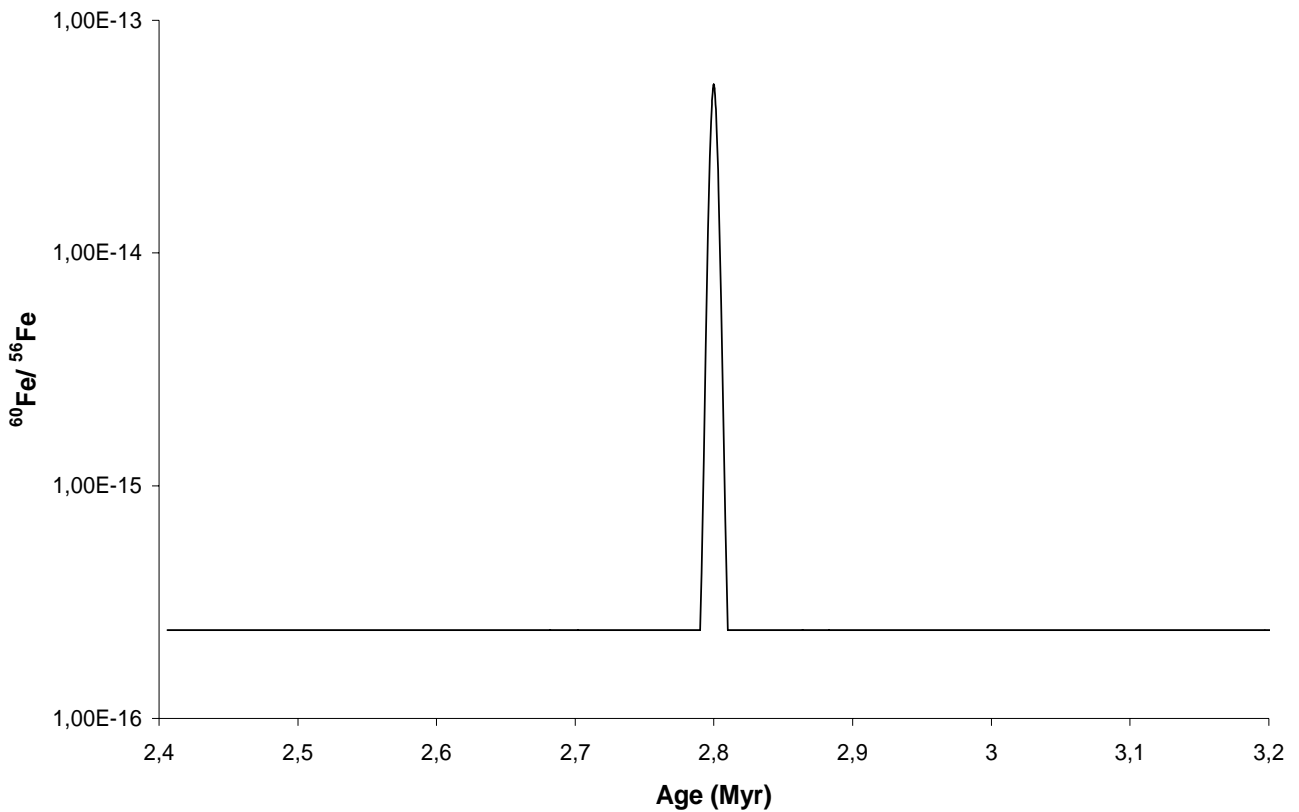
**Tableau 11: Calcul théorique de l'anomalie isotopique en  $^{60}\text{Fe}$  attendue dans la phase authigène du sédiment marin ODP leg 162 site 985, résultant d'une SNe produisant la fluence  $\phi_{^{60}\text{Fe}}^{\text{LIS}}$  déduite par [Knie et al., 2004]**

Le bruit de fond majeur lors de la mesure du rapport  $^{60}\text{Fe}/\text{Fe}$  par spectrométrie de masse par accélérateur provient de l'interférence avec l'isobare  $^{60}\text{Ni}$ . Avec une préparation chimique appropriée de l'échantillon de sédiment (Chapitre III), et la séparation des isobares par un aimant rempli de gaz tel que le GAMS [Knie *et al.*, 2000], le spectromètre de masse par accélérateur de Garching atteint une sensibilité de  $2.4 \times 10^{-16}$ .

La concentration en fer stable authigène dans le sédiment a été déterminée par pesée systématique de la fraction en fer obtenue en fin de préparation chimique des échantillons. Cette valeur de  $0.5\% \text{ wt} \pm 0.08\%$  est exprimée par rapport à un poids de sédiment non séché. Cette valeur a été également mesurée sur un des échantillons par ICP-AES à  $0.4\% \text{ wt}$  (Fig. 23). Sur ce même échantillon, l'Al a également été mesuré à  $0.1\% \text{ wt}$ .



**Fig. 23: [Fe] (wt % de sédiment mouillé) dans la phase authigène du sédiment marin ODP leg 162 site 985**



**Fig. 24 : Profil attendu en  $^{60}\text{Fe}$  de la trace de SNe dans la phase authigène du sédiment marin ODP leg 162 site 985 (cf. texte)**

### 1.2 L' $^{26}\text{Al}$

Nous avons calculé l'anomalie en  $^{26}\text{Al}$  ( $t_{1/2} = 0.716$  Myr) résultant d'une SNe dans la phase authigène de notre sédiment (Al  $\sim 0.1$  % wt dans cette phase). Ce calcul a été effectué à partir de la fluence en  $^{60}\text{Fe}$  [Knie et al., 2004] couplée à différents modèles de production de noyaux dans les SNII ([Woosley & Weaver, 1995], [Rauscher et al., 2002], et [Limongi & Chieffi, 2003]) pour une étoile de métallicité solaire, de  $20 M_{\odot}$  pour [Woosley & Weaver, 1995] et [Limongi & Chieffi, 2003], et de  $19 M_{\odot}$  pour [Rauscher et al., 2002], le calcul à  $20 M_{\odot}$  étant discuté comme étant une singularité (Tableau 12 et Fig. 25). Le temps de déposition sur Terre a été pris égal à 10000 ans, comme pour le fer.

<b><sup>26</sup>Al, Woosley 1995</b>				
Sédiment ODP 162, site 985, 3 cm/kyr	2,8 Myr	Unité	Remarques	Calculs
Knie <sup>60</sup> Fe LIS fluence	2,00 x 10 <sup>9</sup>	at/cm <sup>2</sup>		
<sup>26</sup> Al LIS fluence	1,43 x 10 <sup>10</sup>	at/cm <sup>2</sup>		<sup>26</sup> Al/ <sup>60</sup> Fe <sub>SN</sub> (Woosley) = 7,15
<sup>26</sup> Al fluence sur Terre	3,57 x 10 <sup>9</sup>	at/cm <sup>2</sup>		Surface <sub>Terre</sub> = 4π x R <sub>Terre</sub> <sup>2</sup>
<sup>26</sup> Al sur Terre fluence corrigé de la désintégration	2,41 x 10 <sup>8</sup>	at/cm <sup>2</sup>	t <sub>1/2</sub> = 0,72 Myr	<sup>26</sup> Al <sub>corr</sub> = <sup>26</sup> Al / 2 <sup>(2,8/0,72)</sup>
[ <sup>26</sup> Al] <sub>vol</sub> dans le sédiment	8,04 x 10 <sup>6</sup>	at/cm <sup>3</sup>	[ <sup>26</sup> Al] <sub>v</sub> = <sup>26</sup> Al fluence x Sed <sub>rate</sub> x t <sub>déposition</sub>	
[ <sup>26</sup> Al] <sub>m</sub> dans le sédiment	5,03 x 10 <sup>6</sup>	at/g	d=1,6 g/cm <sup>3</sup>	[ <sup>26</sup> Al] <sub>m</sub> = [ <sup>26</sup> Al] <sub>v</sub> / d
[ <sup>27</sup> Al] <sub>m</sub> dans le sédiment	2,23 x 10 <sup>19</sup>	at/g	0,1% wt Al	
R= <sup>26</sup> Al/ <sup>27</sup> Al	2,25 x 10 <sup>-13</sup>	at/at		

<b><sup>26</sup>Al, Rauscher 2002</b>				
Sédiment ODP 162, site 985, 3 cm/kyr	2,8 Myr	Unité	Remarques	Calculs
Knie <sup>60</sup> Fe LIS fluence	2,00 x 10 <sup>9</sup>	at/cm <sup>2</sup>		
<sup>26</sup> Al LIS fluence	1,34 x 10 <sup>10</sup>	at/cm <sup>2</sup>		<sup>26</sup> Al/ <sup>60</sup> Fe <sub>SN</sub> (Rauscher) = 6,70
<sup>26</sup> Al fluence sur Terre	3,35 x 10 <sup>9</sup>	at/cm <sup>2</sup>		Surface <sub>Terre</sub> = 4π x R <sub>Terre</sub> <sup>2</sup>
<sup>26</sup> Al sur Terre fluence corrigé de la désintégration	2,26 x 10 <sup>8</sup>	at/cm <sup>2</sup>	t <sub>1/2</sub> = 0,72 Myr	<sup>26</sup> Al <sub>corr</sub> = <sup>26</sup> Al / 2 <sup>(2,8/0,72)</sup>
[ <sup>26</sup> Al] <sub>vol</sub> dans le sédiment	7,54 x 10 <sup>6</sup>	at/cm <sup>3</sup>	[ <sup>26</sup> Al] <sub>v</sub> = <sup>26</sup> Al fluence x Sed <sub>rate</sub> x t <sub>déposition</sub>	
[ <sup>26</sup> Al] <sub>m</sub> dans le sédiment	4,71 x 10 <sup>6</sup>	at/g	d=1,6 g/cm <sup>3</sup>	[ <sup>26</sup> Al] <sub>m</sub> = [ <sup>26</sup> Al] <sub>v</sub> / d
[ <sup>27</sup> Al] <sub>m</sub> dans le sédiment	2,23 x 10 <sup>19</sup>	at/g	0,1% wt Al	
R= <sup>26</sup> Al/ <sup>27</sup> Al	2,11 x 10 <sup>-13</sup>	at/at		

<b><sup>26</sup>Al, Limongi 2003</b>				
Sédiment ODP 162, site 985, 3 cm/kyr	2,8 Myr	Unité	Remarques	Calculs
Knie <sup>60</sup> Fe LIS fluence	2,00 x 10 <sup>9</sup>	at/cm <sup>2</sup>		
<sup>26</sup> Al LIS fluence	1,01 x 10 <sup>10</sup>	at/cm <sup>2</sup>		<sup>26</sup> Al/ <sup>60</sup> Fe <sub>SN</sub> (Limongi) = 5,07
<sup>26</sup> Al fluence sur Terre	2,53 x 10 <sup>9</sup>	at/cm <sup>2</sup>		Surface <sub>Terre</sub> = 4π x R <sub>Terre</sub> <sup>2</sup>
<sup>26</sup> Al sur Terre fluence corrigé de la désintégration	1,71 x 10 <sup>8</sup>	at/cm <sup>2</sup>	t <sub>1/2</sub> = 0,72 Myr	<sup>26</sup> Al <sub>corr</sub> = <sup>26</sup> Al / 2 <sup>(2,8/0,72)</sup>
[ <sup>26</sup> Al] <sub>vol</sub> dans le sédiment	5,70 x 10 <sup>6</sup>	at/cm <sup>3</sup>	[ <sup>26</sup> Al] <sub>v</sub> = <sup>26</sup> Al fluence x Sed <sub>rate</sub> x t <sub>déposition</sub>	
[ <sup>26</sup> Al] <sub>m</sub> dans le sédiment	3,56 x 10 <sup>6</sup>	at/g	d=1,6 g/cm <sup>3</sup>	[ <sup>26</sup> Al] <sub>m</sub> = [ <sup>26</sup> Al] <sub>v</sub> / d
[ <sup>27</sup> Al] <sub>m</sub> dans le sédiment	2,23 x 10 <sup>19</sup>	at/g	0,1% wt Al	
R= <sup>26</sup> Al/ <sup>27</sup> Al	1,60 x 10 <sup>-13</sup>	at/at		

**Tableau 12: Calculs théoriques des contributions en <sup>26</sup>Al dans la phase authigène du sédiment marin ODP leg 162 site 985 (cf. texte) de l'anomalie isotopique en <sup>26</sup>Al résultant d'une SNe produisant la fluence  $\phi_{60\text{Fe}}^{\text{LIS}}$  déduite par [Knie et al., 2004]**

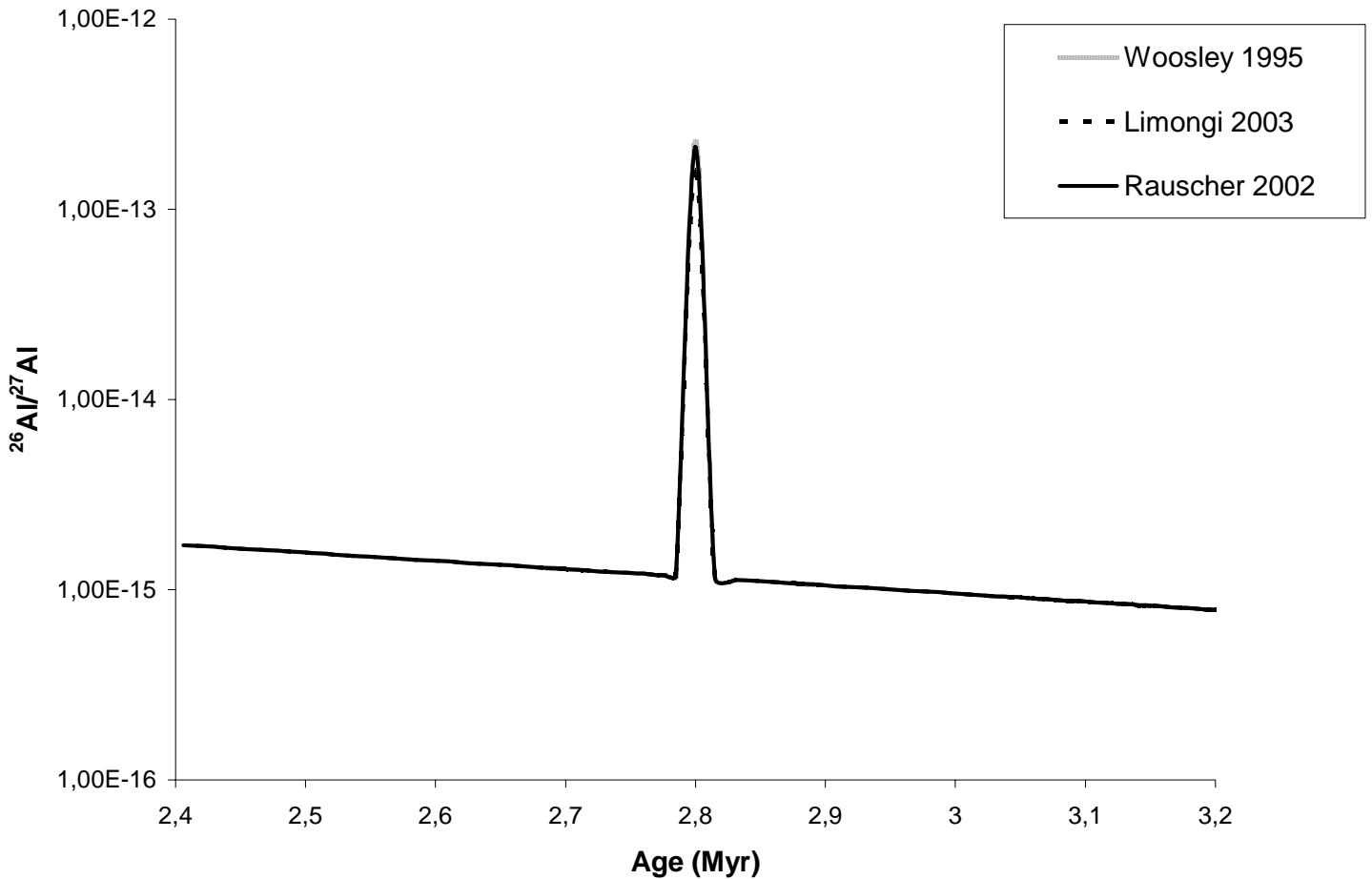


L' $^{26}\text{Al}$  est naturellement produit dans l'atmosphère terrestre par spallation du rayonnement cosmique sur l'Argon. Cette contribution a été estimée à partir de la mesure du rapport des taux de productions atmosphériques  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  mesuré dans des filtres d'air stratosphériques [Raisbeck et al., 1983] couplé au taux de production moyen en  $^{10}\text{Be}$  [Monaghan et al., 1983]. Cependant, [Sharma et al., 1987] ont montré que le  $^{10}\text{Be}$  et l' $^{26}\text{Al}$  n'étaient pas incorporés avec la même efficacité dans différentes phases authigènes. Autrement dit, le rapport  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  utilisé pour le calcul théorique du bruit de fond atmosphérique pourrait ne pas être représentatif du rapport dans la phase authigène du sédiment ODP leg 162, site 985.

Appliqué au calcul du bruit de fond en  $^{26}\text{Al}$  dans la recherche de trace de SNe dans la phase authigène du sédiment, le fait de partir du rapport de production atmosphérique fait par conséquent de la valeur du rapport  $^{26}\text{Al}/\text{Al}$  calculé de cette manière une valeur seulement indicative (Tableau 13).

<b><math>^{26}\text{Al}</math> bruit de fond (atmosphérique)</b>				
Sédiment ODP 162, site 985, 3 cm/kyr	2,8 Myr	Unité	Remarques	Calculs
$^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ (atmosphérique)	$3,80 \times 10^{-3}$	at/at	[Raisbeck et al., 1983]	
Taux de production moyen en $^{10}\text{Be}$	$1,21 \times 10^6$	at/cm <sup>2</sup> /an	[Monaghan et al., 1986]	
Taux de production moyen en $^{26}\text{Al}$	$4,60 \times 10^3$	at/cm <sup>2</sup> /an		$P_{^{26}\text{Al}} = ^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be} \times P_{^{10}\text{Be}}$
$^{26}\text{Al}$ dans le sédiment corrigé de la désintégration	$3,10 \times 10^2$	at/cm <sup>2</sup> /an	$t_{1/2} = 0,72 \text{ Myr}$	$P_{^{26}\text{Al corr}} = P_{^{26}\text{Al}} / 2^{(2,8/0,72)}$
$^{27}\text{Al}$ dans le sédiment	$2,23 \times 10^{19}$	at/g	0,1% wt Al	
$^{27}\text{Al}$ dans le sédiment	$3,57 \times 10^{19}$	at/cm <sup>3</sup>	$d = 1,6 \text{ g/cm}^3$	$[^{27}\text{Al}]_v = [^{27}\text{Al}]_m \times d$
$^{27}\text{Al}$ flux dans le sédiment	$1,07 \times 10^{17}$	at/cm <sup>2</sup> /an	$\text{Sed}_{\text{rate}} = 3 \times 10^{-3} \text{ cm/an}$	$^{27}\text{Al flux} = [^{27}\text{Al}]_v \times \text{Sed}_{\text{rate}}$
$R_{\text{atmosph}} = ^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$	$2,90 \times 10^{-15}$	at/at		

**Tableau 13: Calcul du bruit de fond en  $^{26}\text{Al}$  dû à la production atmosphérique dans la phase authigène du sédiment marin ODP leg 162 site 985**



**Fig. 25: Profil attendu en  $^{26}\text{Al}$  de la trace de SNe dans la phase authigène du sédiment marin ODP leg 162 site 985 (cf. texte)**

Une autre source d' $^{26}\text{Al}$  sur Terre est apportée par le flux de matières extra-terrestre, dominé par les micrométéorites. En prenant un flux de 40 000 tonnes/an de micrométéorites [Love & Brownlee, 1993], de concentration moyenne  $\sim 100$  dpm/kg en  $^{26}\text{Al}$  [Raisbeck et al., 1983], le calcul du flux d' $^{26}\text{Al}$  sur Terre résultant de cette contribution donne  $\sim 4.3 \times 10^2$  atomes d' $^{26}\text{Al}/\text{cm}^2/\text{an}$  (non corrigé de la désintégration). Cette contribution est donc clairement mineure dans l'estimation du bruit de fond en  $^{26}\text{Al}$  dans la recherche du signal de trace de SNe.

### 1.3 L' $^{129}\text{I}$

Le signal en  $^{129}\text{I}$  ( $t_{1/2} = 15.7$  Myr) de l'empreinte laissée sur Terre par l'explosion d'une SN il y a 2.8 Myr a été prédit en utilisant le flux de  $^{60}\text{Fe}$  dans le milieu interstellaire déduit de la mesure du pic dans la croûte Fe-Mn [Knie et al., 2004], couplé à la production théorique d' $^{129}\text{I}$  [S.

[Goriely, pers. com.]  $^{129}\text{I}/^{60}\text{Fe} = 0.1$ . Les calculs sont résumés dans le Tableau 14 et le profil du signal attendu représenté Fig. 26.

$^{129}\text{I}_{\text{SN}}$	Océan		
	2,8 Myr	Unité	Calculs
<b>Knie <math>^{60}\text{Fe}</math> LIS fluence</b>	2,00E+09	at/cm <sup>2</sup>	
<b><math>^{129}\text{I}</math> LIS fluence</b>	2,00E+08	at/cm <sup>2</sup>	$^{129}\text{I}/^{60}\text{Fe} = 0.1$ [Goriely, pers. com.]
<b><math>^{129}\text{I}</math> fluence sur Terre</b>	5,00E+07	at/cm <sup>2</sup>	$\text{Surface}_{\text{Terre}} = 4\pi \times R_{\text{Terre}}^2$
<b><math>^{129}\text{I}</math> Earth fluence corrigé de la désintégration</b>	4,42E+07	at/cm <sup>2</sup>	$^{129}\text{I}_{\text{corr}} = ^{129}\text{I}_{\text{fluence sur Terre}} / 2^{(2.8/15.7)}$
<b><math>^{127}\text{I}_{\text{océan}}</math></b>	1,11E+20	at/cm <sup>2</sup>	[I] <sub>océan</sub> =60 ppb ; m <sub>océans</sub> = 1.4x10 <sup>24</sup> g S <sub>océans</sub> = 3.6x10 <sup>18</sup> cm <sup>2</sup>
<b>R=<math>^{129}\text{I}/^{127}\text{I}</math></b>	3,99E-13	at/at	

**Tableau 14: Calcul théorique de l'anomalie isotopique en  $^{129}\text{I}$  attendue dans les sédiments marins, résultant d'une SNe produisant la fluence  $\phi_{^{60}\text{Fe}}^{\text{LIS}}$  déduite par [Knie et al., 2004]**

Le temps de déposition de la SN sur Terre est estimé à 10000 ans [Fields et al., 2005]. Ce temps étant relativement court par rapport au temps de résidence  $t_{\text{rés}}$  de l'iode dans l'océan, c'est ce dernier qui contribue majoritairement à la dispersion de signal dans le temps. Le profil du signal en fonction du temps a été calculé selon un fonction de décroissance exponentielle de constante  $t_{\text{rés}}$ . La fluence  $\phi(t)$  dans l'océan en  $^{129}\text{I}$  correspondant au signal de l'explosion de la SN identifiée par [Knie et al., 2004] s'exprime alors selon :

$$\phi(t) = \phi_0 \exp[-(\ln 2) \times (2.8-t)/t_{\text{rés}}]$$

avec  $\phi_0$  la fluence en  $^{129}\text{I}$  déposée sur Terre issue de la SNe.

L' $^{129}\text{I}$  est également produit par d'autres sources sur Terre. Le Tableau 15 récapitule l'ensemble de ces contributions permettant de calculer le bruit de fond attendu. L' $^{129}\text{I}$  est le seul isotope de l'iode de longue période ( $t_{1/2} = 15.7$  millions d'années). Il y a quelques millions d'années, le bruit de fond en  $^{129}\text{I}$  était uniquement naturel. Les conséquences expérimentales de la contribution anthropogénique actuelle ont été développées au Chapitre III. L' $^{129}\text{I}$  est produit naturellement sur Terre par deux types de contributions, cosmogénique et lithosphérique. L' $^{129}\text{I}$  cosmogénique est essentiellement produit dans l'atmosphère par spallation sur les isotopes du Xe. Une contribution mineure est issue du flux de météorites pierreuses (stony) dont la teneur en  $^{129}\text{I}$  est la conséquence de réactions de spallation sur Cs, Ba, Te, et La. L' $^{129}\text{I}$  lithosphérique a trois sources qui produisent chaque fois l' $^{129}\text{I}$  par le même processus de fission spontanée de  $^{238}\text{U}$  et, minoritairement, par fission induite de  $^{235}\text{U}$ . Il est émis principalement par les

dégagements des volcans en activité, et plus minoritairement par érosion des roches continentales, et directement par désintégration de l'uranium soluble dans les océans. Les données quantitatives de ces différentes sources d' $^{129}\text{I}$  sont tirées de [Fabryka-Martin, 1984] d'après [Kohman et al., 1966].

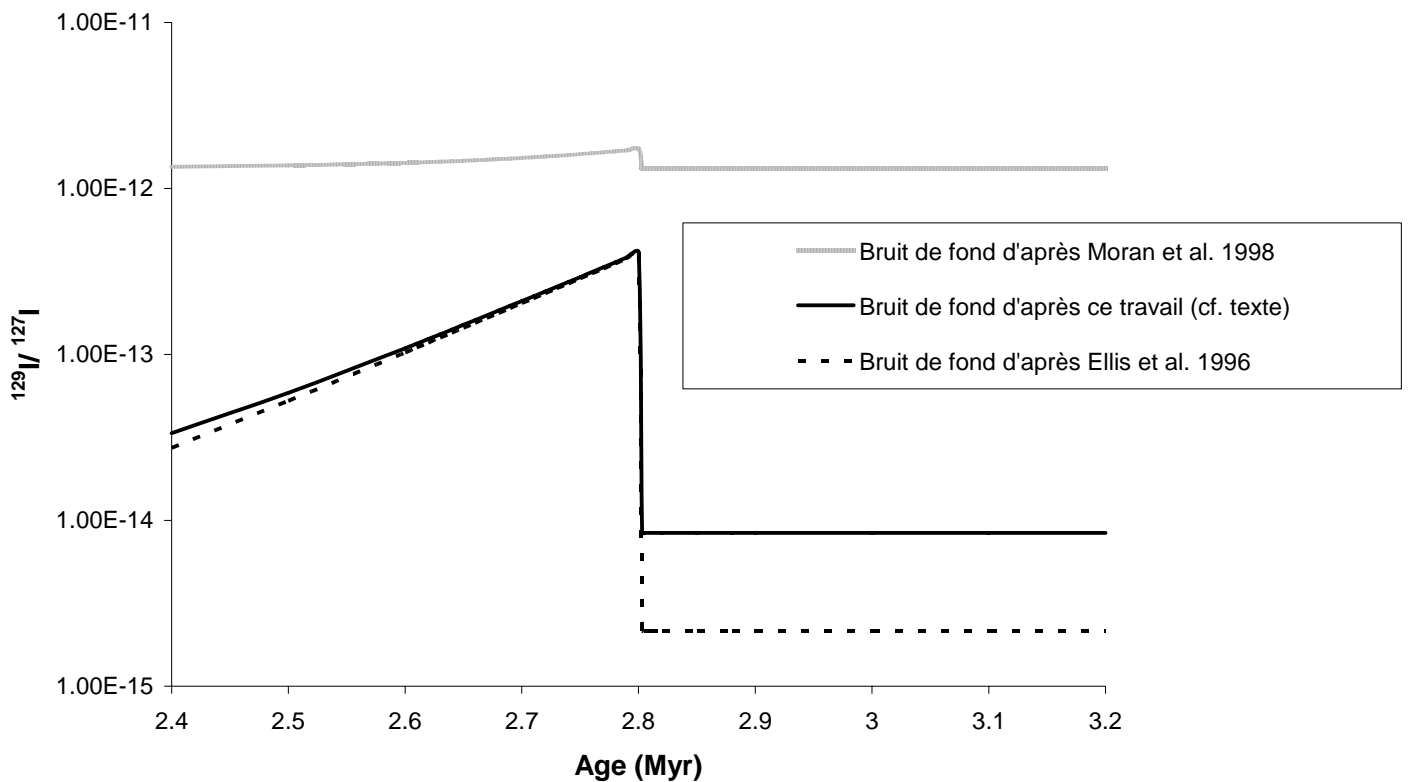
<b>Bruit de fond en <math>^{129}\text{I}</math></b>		
<b>Cosmogénique</b>		<b>Unité</b>
Dans l'atmosphère	2,40E+19	at/an
Dans les météorites chondritiques (Stony)	3,70E+17	at/an
<b><math>\Sigma</math>cosmogénique</b>	<b>2,44E+19</b>	<b>at/an</b>
<b>Lithosphérique</b>		
Océan (fission spontanée de $^{238}\text{U}$ )	2,70E+17	at/an
Erosion des roches	4,10E+18	at/an
Dégagements volcaniques	2,50E+19	at/an
<b><math>\Sigma</math>lithosphérique</b>	<b>2,94E+19</b>	<b>at/an</b>

**Tableau 15: Calcul des contributions au bruit de fond naturellement produit sur Terre [Kohman et al., 1966]**

Le calcul des contributions naturelles (non-anthropogéniques) du bruit de fond d'Ellis et al. conduit à des rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  inférieurs d'un facteur  $\sim 4$  de notre estimation qui suit la démarche de [Fabryka-Martin et al., 1985] mais en calculant les valeurs à l'équilibre régies par le temps de résidence de l'iode dans l'océan et non par la décroissance radioactive de  $^{129}\text{I}$ . En prenant un inventaire en  $^{127}\text{I}_{\text{océan}} = 1.1 \times 10^{20}$  at/cm<sup>2</sup>, et un temps de résidence de l'iode dans l'océan de 100 000 ans (la littérature donne des valeurs de 40 000 [Fabryka-Martin, 1984] à 340 000 ans [Broecker & Peng, 1982]), le calcul d'Ellis conduit à un bruit de fond de rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 2.45 \times 10^{-15}$  tandis que nous calculons  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 9.48 \times 10^{-15}$ . Indépendamment des différences entre ces calculs théoriques, il semble important de souligner que ces deux estimations sont toutes les deux inférieures de plusieurs ordres de grandeurs à la valeur pré-anthropogénique expérimentale de  $1.5 \times 10^{-12}$  [Moran et al., 1998]. Trois explications possibles peuvent mener à de telles différences: (i) le temps de résidence dans l'océan est en réalité bien plus long que celui estimé, ce qui fausse les modèles; (ii) les calculs théoriques sous-estiment les taux de production d' $^{129}\text{I}$ ; (iii) les mesures expérimentales surestiment le rapport pré-anthropogénique. Cette dernière possibilité n'est pas à négliger étant donné que deux estimations récentes [Michel et al., 2005] et [Biddulph, 2005] de la valeur-pré-anthropogénique donnent des rapports  $\leq 5 \times 10^{-13}$ . La valeur la plus basse du rapport  $^{129}\text{I}/\text{I}$  obtenue par [Moran et al., 1998] était d'ailleurs également de cet ordre ( $3.5 \times 10^{-13}$ ), bien qu'elle

avait alors interprété les différences entre les rapports pré-anthropogéniques trouvés dans différents sédiments non pas comme une contamination variable entre les sédiments, mais comme la combinaison d'un rapport pré-anthropogénique de  $1.5 \times 10^{-12}$  et d'une quantité variable d'une composante fossile abaissant artificiellement le rapport pré-anthropogénique. A l'époque, l'argument avancé pour ne pas considérer avec beaucoup de poids la possibilité d'une contamination variable entre les sédiments, ce qui aurait eu un effet significatif sur la valeur pré-anthropogénique, était que cette dernière était suffisamment bien connue. Cet argument semble être moins solide aujourd'hui. La détermination de la valeur pré-anthropogénique est particulièrement importante puisque l'ensemble des datations par  $^{129}\text{I}$ , par exemple dans les eaux interstitielles, reposent sur cette valeur (eg [Fehn et al., 2003]).

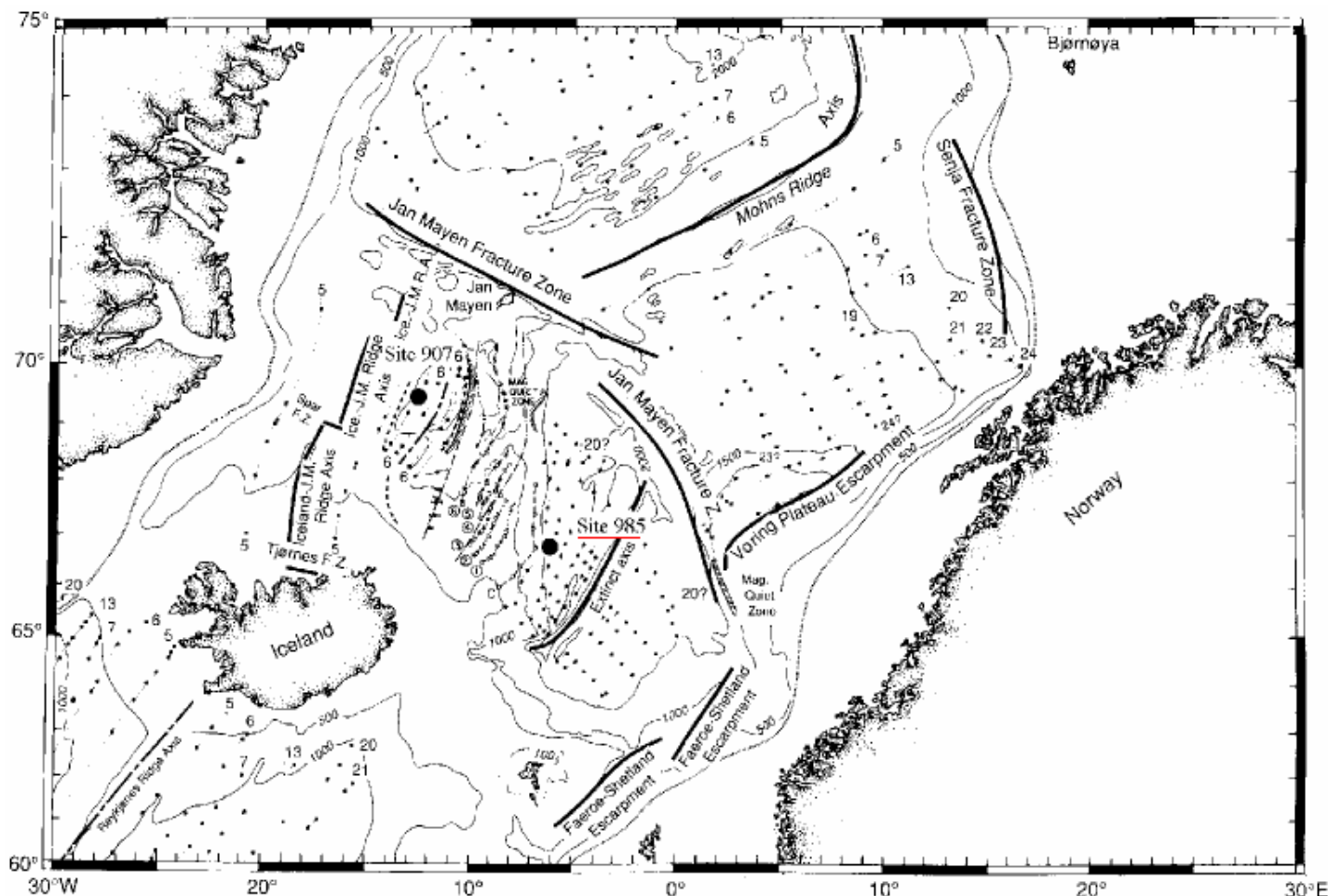
A partir de  $\phi(t)$  ainsi que des inventaires en  $^{129}\text{I}$  issu des contributions naturelles, et en  $^{127}\text{I}$ , le rapport  $^{129}\text{I} / ^{127}\text{I}$  a été calculé en fonction du temps dans l'océan (le calcul étant le même dans les sédiments, l'équilibre entre les isotopes stable et instable ayant cette fois le temps de s'établir).



**Fig. 26: Profil attendu de l'anomalie en  $^{129}\text{I}$  avec différentes estimations du bruit de fond (cf. texte)**

## 2. Mesures SMA sur le sédiment issu de la campagne ODP 162, site 985

### 2.1 Situation géographique du site



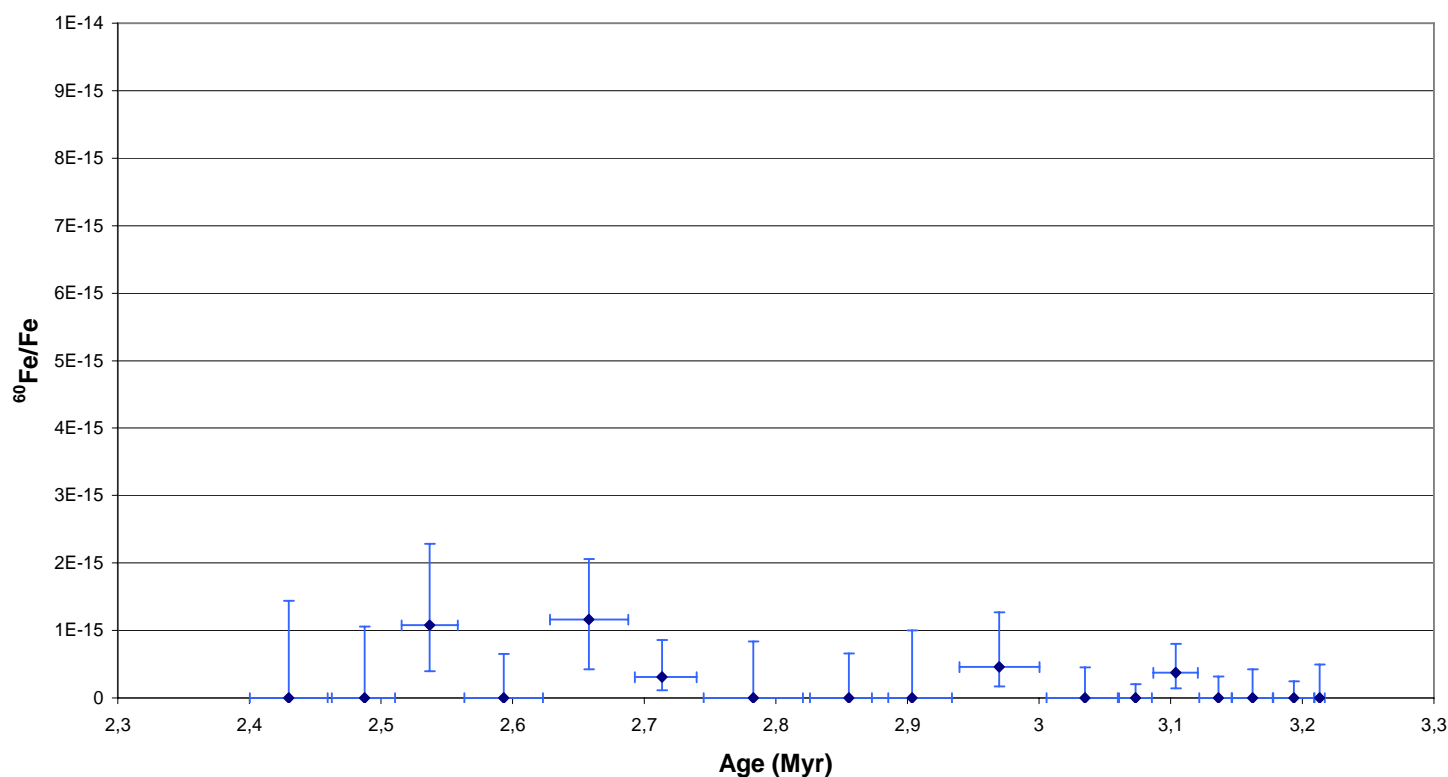
**Fig. 27: Carte du site 985, leg ODP 162**

Le site 985 (66°56.5' N, 6°27.0' W) se situe dans les profondeurs du Bassin Norvégien à 2788 mètres sous la surface de l'océan.

### 2.2 $^{60}\text{Fe}$

Le  $^{60}\text{Fe}$  a été mesuré par SMA à Garching en collaboration avec l'équipe allemande ayant découvert le signal dans la croûte ferromanganésienne. Dans un premier temps, nous avons mesuré le rapport  $^{60}\text{Fe}/\text{Fe}$  sur des couches de 30 cm chacune, représentant un échantillonnage continu de la période d'intérêt (soit de 2.4 à 3.2 Myr) qui était supposée être couverte par les 80 premiers échantillons d'après la datation initialement fournie (Fig. 28). Les mesures ont été faites en groupant les échantillons par 4 ou par 2 (à cause de contraintes pratiques liées à la

machine), chacun des échantillons ayant une contribution identique dans le mélange (cependant, la préparation chimique des couches a été faite sur chaque couche individuelle).

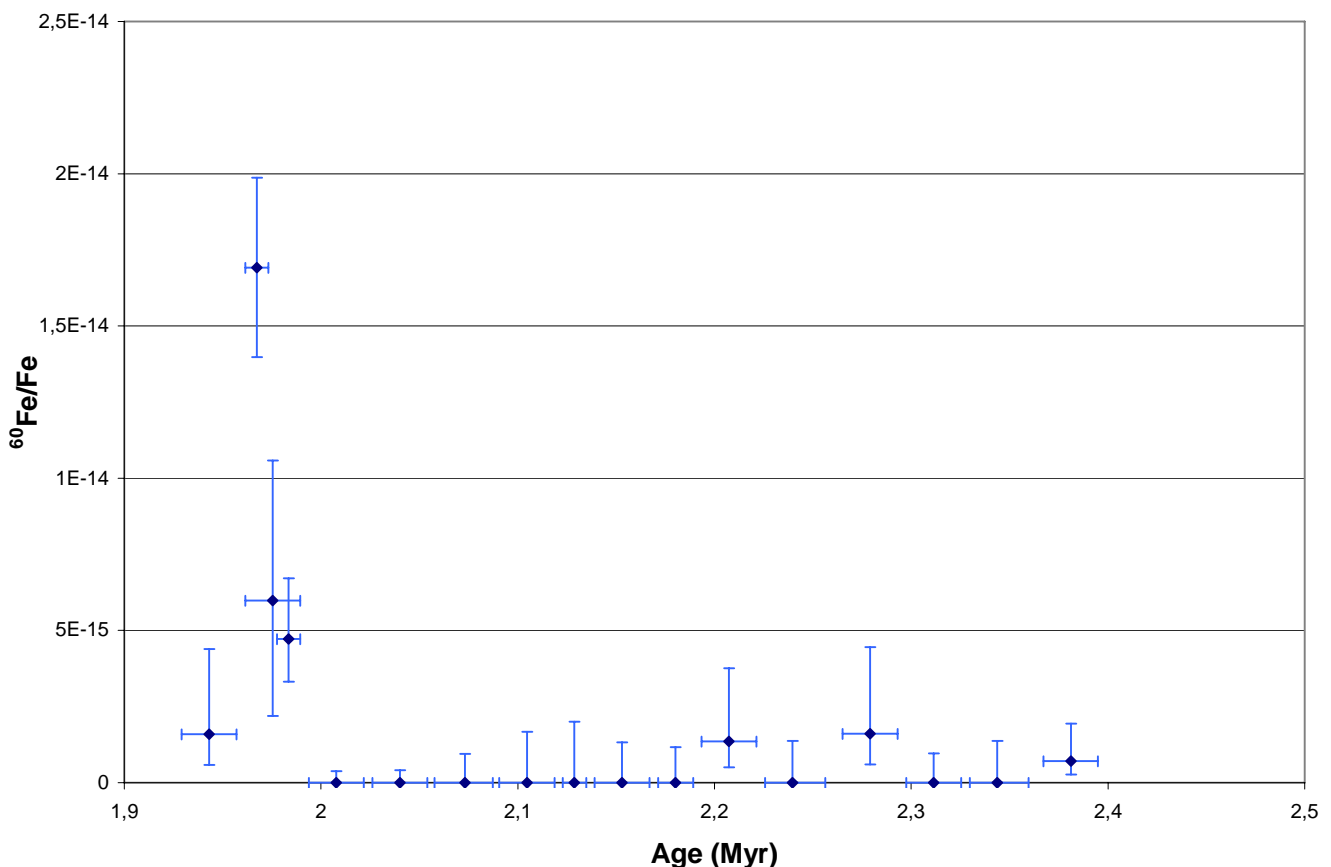


**Fig. 28: Première série de mesures SMA en  $^{60}\text{Fe}$  sur le sédiment ODP leg 162, site 985 en fonction de la datation initialement fournie**

La datation initiale, dont nous nous sommes servis tout au long des mesures, avait été fournie [C. Waelbroeck, pers. com] jusqu'à 2.58 Myr. La datation des points plus jeunes que 2.58 Myr est une extrapolation de cette datation, en considérant que le taux de sédimentation a peu varié dans cet intervalle de temps. La datation initiale s'est malheureusement avérée contestable par la suite, ce qui nous a conduits à reconstruire la datation de la carotte. On verra que le problème est centré sur la détermination de la frontière paléomagnétique Gauss/Matuyama (2.58 Myr). Tous les résultats contenus dans §2.2 et §2.3 seront exprimés en fonction de la datation initialement fournie. Les résultats en fonction de la nouvelle datation seront présentés §2.5, une fois détaillée la reconstruction de la datation §2.4.

Du fait de l'incertitude sur la période du  $^{10}\text{Be}$  (ayant servi à dater la croûte Fe-Mn), nous avons décidé d'entreprendre une deuxième série de mesure sur tous les sédiments plus jeunes de la même carotte dont nous disposions, soit jusqu'à 59.7 mbsf dans le trou A.

Au cours de ces nouvelles mesures, un signal de rapport  $\sim 1.7 \times 10^{-14}$  a alors été observé sur une de ces couches (60.3 à 60.6 mbsf dans le trou A) avec 33 coups en  $^{60}\text{Fe}$  (Fig. 29).

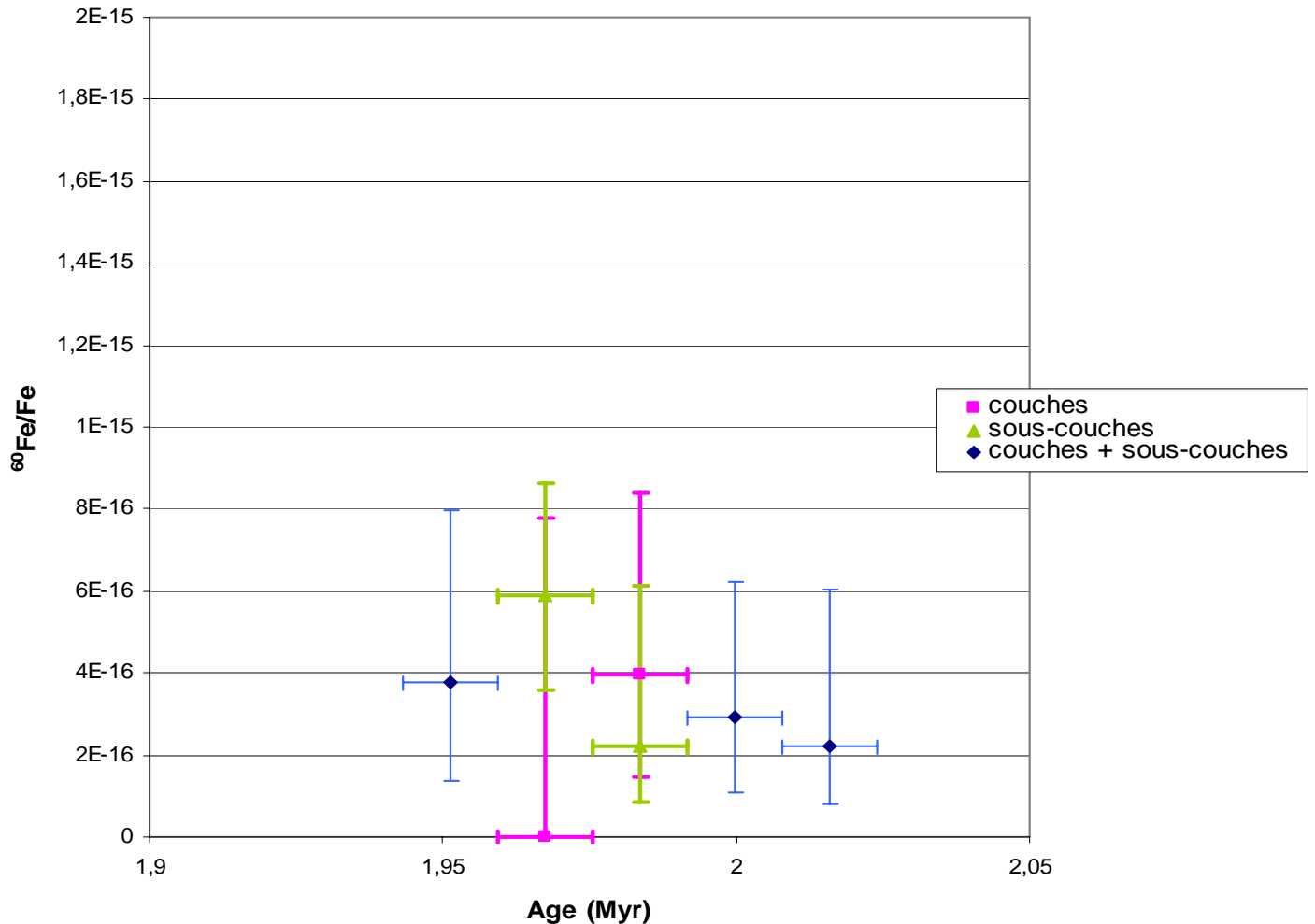


**Fig. 29: Pic initialement obtenu en  $^{60}\text{Fe}$  sur le sédiment échantillonné lors de la 2<sup>ème</sup> série de mesures en fonction de la datation initialement fournie**

La mesure SMA a été répétée à Garching quelques mois plus tard, initialement pour améliorer d'une part la statistique, d'autre part la résolution en temps de la mesure à partir du traitement chimique des échantillons de la couche de 60.3 à 60.6 mbsf dans le trou A en sous-couches de 5 cm. Contre toute attente, ces nouvelles mesures, y compris sur la même poudre (restante de la campagne de mesure précédente, mais introduite dans une cathode neuve), n'ont pu confirmer le résultat précédemment obtenu (Fig. 30). A la suite de la seconde mesure, d'autres tests ont été effectués pour tenter de comprendre l'origine de la contamination lors de la mesure

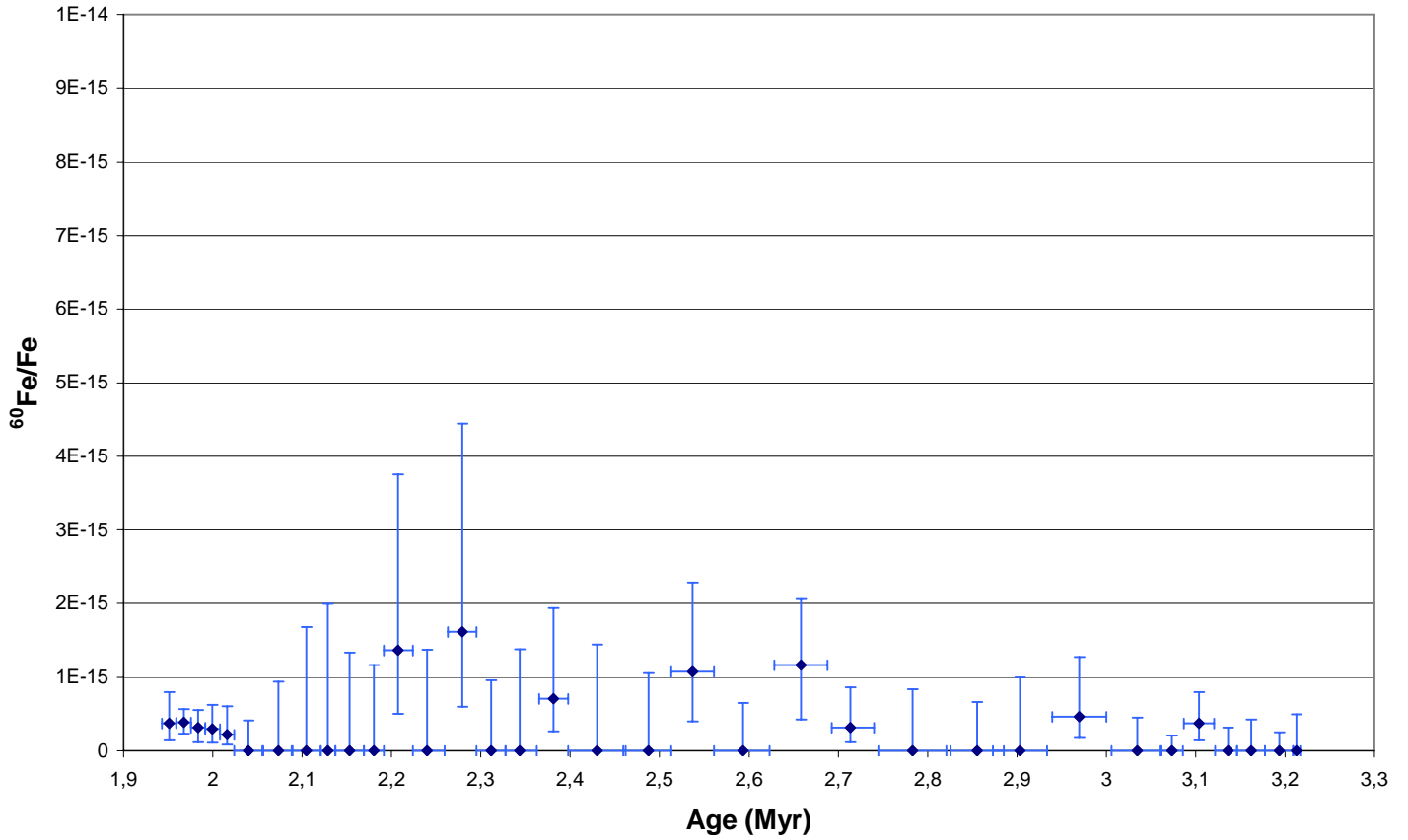


précédente. Ces tests ont montré que l'échantillon lui-même n'était pas contaminé. Par ailleurs, lors de cette troisième série de mesure, un problème semblable est apparu à nouveau (apparition d'un signal en  $^{60}\text{Fe}$  sur des blancs), dû à un mauvais positionnement de la cathode dans la source (dont l'introduction se fait manuellement). Le signal que nous avons obtenu précédemment était donc vraisemblablement issu d'une pollution de la source SMA.



**Fig. 30: Troisième série de mesures sur la zone du pic précédemment obtenu (Fig. 29) en fonction de la datation initialement fournie. Les mesures sur les “couches” ont été effectuées sur exactement les mêmes échantillons (mêmes poudres) que celles ayant donné un signal au cours de la 2<sup>ème</sup> série de mesures.**

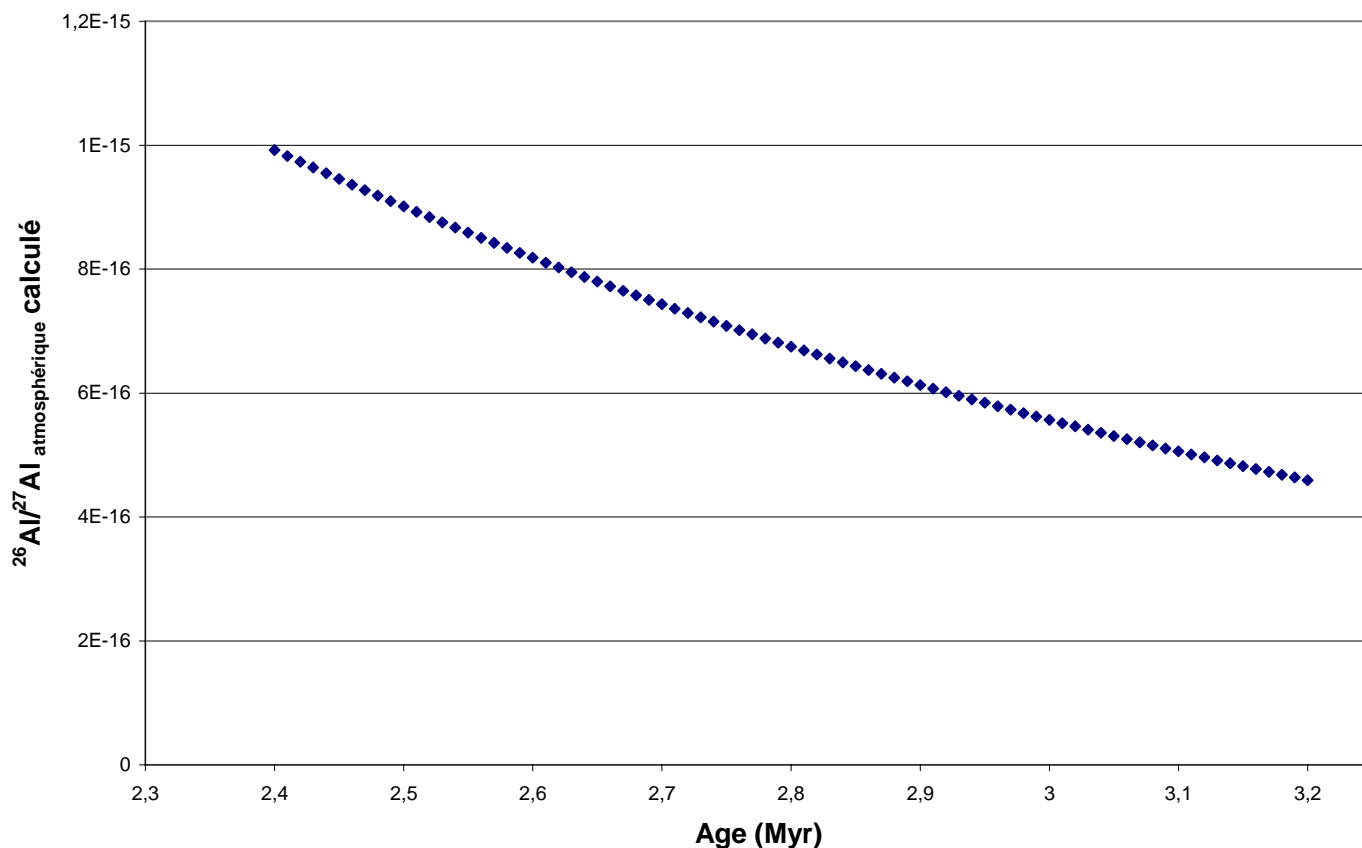
L'ensemble des résultats en  $^{60}\text{Fe}$  sur toute la zone temporelle mesurée est représenté Fig. 31.



**Fig. 31: Ensemble des mesures en  $^{60}\text{Fe}$  sur le sédiment ODP leg 162 site 985 (datation initiale)**

### 2.3 $^{26}\text{Al}$

L' $^{26}\text{Al}$  a été mesuré au Tandétron de Gif-sur-Yvette. Dans un premier temps, nous avons voulu mesurer le rapport  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  au sommet de la carotte (à 25 cm de la surface,  $\sim 7500$  ans). Le rapport mesuré  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}_{\text{sommet}} = 1.0 \times 10^{-14} \pm 3.10^{-15}$  a permis de calculer le rapport en  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  attendu entre 2.4 et 3.2 Myr, soit  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}_{2.4 \text{ Myr}} = 9.9 \times 10^{-16} \pm 3.0 \times 10^{-16}$  (profil attendu Fig. 32).



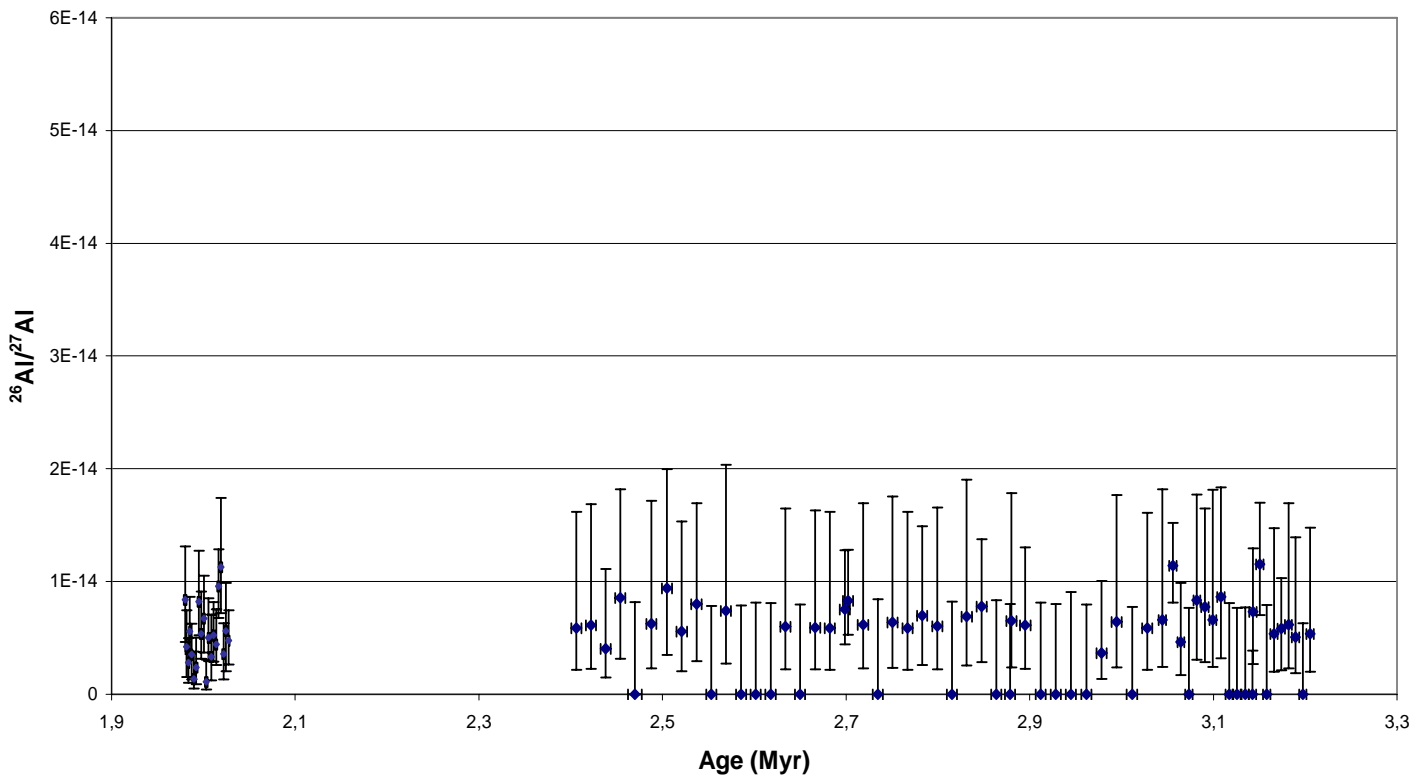
**Fig. 32: Bruit de fond atmosphérique théorique en  $^{26}\text{Al}$  calculé sur 2.4-3.2 Myr à partir de la mesure du rapport  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  au sommet de la carotte**

Les résultats des mesures expérimentales sur la zone 2.4-3.2 Myr (d'après la datation initialement fournie) sont représentés Fig. 33. A la suite de la mesure du pic en  $^{60}\text{Fe}$ , nous avons mesuré l' $^{26}\text{Al}$  dans les sous-couches correspondant à la zone du pic. Ces mesures sont également reportées Fig. 33.

Les résultats représentés Fig. 33 montrent une contribution additionnelle (et majeure) par rapport au profil attendu, constante sur toute la zone temporelle, de rapport  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al} \sim 6 \times 10^{-15}$ . L'idée d'une contribution additionnelle en  $^{26}\text{Al}$  dans différents sites géologiques avait été émise par [Sharma & Middleton, 1989]. Cette contribution est issue de la production d' $^{26}\text{Al}$  à partir de la réaction nucléaire  $^{23}\text{Na}(\alpha, n)^{26}\text{Al}$ , le sodium étant contenu dans le sédiment, et les  $\alpha$  étant produits par deux sources principales également dans le sédiment, le  $^{232}\text{Th}$  ( $t_{1/2}=14$  Gyr) et l' $^{238}\text{U}$  ( $t_{1/2}=4.5$  Gyr). Sur les échelles de temps sur lesquelles nous travaillons et vus les temps de vies considérés, nous pouvons considérer que la concentration en  $^{26}\text{Al}$  résultant de cette

contribution sera constante une fois la valeur de saturation atteinte (soit lorsque le taux de production d' $^{26}\text{Al}$  = taux de décroissance d' $^{26}\text{Al}$ ). A partir des teneurs moyennes en  $^{232}\text{Th}$  et  $^{238}\text{U}$  dans un autre sédiment situé dans la même région géographique [Paetsch & Stoffers, 2003] donnant  $^{232}\text{Th}=9.5$  et  $^{238}\text{U}=1.6$  dpm/g ppm, en prenant une valeur moyenne de 1.25% en sodium, et à partir des données de [Sharma & Middleton, 1989], nous avons déduit une contribution théorique en  $^{26}\text{Al}$  (à saturation) telle que  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}\sim 5\times 10^{-14}$ . Cette valeur est une valeur supérieure car la question reste ensuite posée de savoir quelle fraction de cette contribution appartient à la phase authigène.

Cette contribution permettrait d'expliquer l'apport d' $^{26}\text{Al}$ , constant sur la zone temporelle 2.4-3.2 Myr, et non présent au sommet de la carotte, la valeur de saturation n'étant alors pas atteinte.



**Fig. 33: Mesures en  $^{26}\text{Al}$  sur le sédiment ODP 162 site 985 (datation initialement fournie)**

## 2.4 Datation

Pour dater la carotte sédimentaire, on a besoin de points de repère dans la carotte sédimentaire utilisée. Ces points de repères permettent dans un premier temps de reconstruire la carotte (en particulier l'estimation des pertes engendrées lors du forage), puis d'estimer le taux de sédimentation moyen entre les différents points de repère datés par ailleurs, permettant finalement de dater le sédiment.

Ces points de repère peuvent être de deux natures, absolue ou relative, vis-à-vis de la datation. Les points de référence donnés par le paléomagnétisme correspondent à des changements de polarité magnétique le long de la carotte, résultant des variations du champ géomagnétique à des âges déterminés de manière absolue par ailleurs (K-Ar et  $^{39}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}$  sur des laves volcaniques). D'autres sont relatifs comme (i) la biostratigraphie, c'est-à-dire le repérage de la succession de traces de micro-fossiles dans la carotte sédimentaire; (ii) les données isotopiques en oxygène, témoins des variations climatiques cycliques au cours des âges (cycles de Milankovitch) résultant de celles de paramètres astronomiques liés à des changements lents de paramètres orbitaux de la Terre autour du Soleil (eg [Pillans *et al.*, 1998]); (iii) des repères plus spécifiques à la situation géographique locale de la carotte sédimentaire d'intérêt telle que celle de cette étude qui se trouve dans une zone de forte activité volcanique, ce qui engendre épisodiquement la présence de cendres dans la carotte sédimentaire.

Il est également possible de dater les carottes sédimentaires en mesurant des rapports d'isotopes radioactifs le long de la carotte. Cependant, les techniques au point actuellement concernent des isotopes de période soit très courte, soit très longue, par rapport aux échelles de temps qui nous intéressent ici, c'est-à-dire le million d'années. La datation des sédiments par l' $^{129}\text{I}$  donnerait précisément accès à ce domaine temporel.

Dans le cas de la carotte ODP 162 site 985, l'étude biostratigraphique n'a pas pu apporter d'information pertinente sur la datation de la zone d'intérêt (2.4 à 3.2 Myr) car le site ne contient que très peu de micro-fossiles, uniquement jusqu'à ~1.3 Myr sur la période 0-4 Myr, souvent en traces, et modérément bien conservés [Jansen *et al.*, 1996].

Une étude paléomagnétique [Channell *et al.*, 1999] a permis d'identifier les points de repères absolus, résumés dans le Tableau 16.

Polarity chron boundary	Age (Ma)	Hole 985A		Hole 985B	
		Depth (mbsf)	Depth (mcd 1)	Depth (mbsf)	Depth (mcd 1)
Brunhes/Mat.	0.78	25.45	26.12	25.05	27.21
Top Jaramillo	0.99	27.80	29.17	26.67	28.83
Base Jaramillo	1.07	29.70	31.07	28.67	30.83
Top Olduvai	1.77	47.25	49.72	46.25	49.66
Base Olduvai	1.95	53.03	55.50	52.67	56.62
Top Reunion	2.13	55.65	59.56	56.25	60.20
Base Reunion	2.14	57.20	61.11	57.10	61.05
Mat./Gauss	2.58	70.90	75.61	66.60	72.03
Top Kaena	3.04	79.37	84.29	79.03	84.29
Base Kaena	3.11	82.13	87.05	80.37	87.02
Top Mammoth	3.22	85.53	91.07	84.23	90.88
Base Mammoth	3.33	88.67	94.21	87.57	94.22
Gauss/Gilbert	3.58	93.30	99.64	91.77	98.88
Top Cochiti	4.18			98.40	105.50
Base Cochiti	4.29			100.40	107.41
Top Nunivak	4.48			103.60	110.61
Base Nunivak	4.62			105.95	112.96
Top Sidjufjall	4.80			107.67	114.68
Base Sidjufjall	4.89			110.38	119.02
Top Thvera	4.98			111.98	120.62
Base Thvera	5.23			116.82	125.64
Base Gilbert	5.89	131.95	139.79		
Base 3An.1n	6.14				
Top 3An.2n	6.27				
Top 3Ar	6.57	146.10	153.94		
Base 3Ar	6.94	154.00	161.84		

Note: Mat. = Matuyama.

**Tableau 16: Frontières paléomagnétiques au site 985**

On peut voir dans le Tableau 16 ci-dessus que les profondeurs correspondant aux frontières paléomagnétiques sont données de deux manières, en prenant soit la profondeur directement en sortie de forage en “mbsf” (pour meters below sea floor), soit une profondeur composite “mcd” (pour meters composite depth). Cette dernière est une profondeur calculée de sorte de définir une échelle de profondeurs unique dans les trous (ou “puits de forages”) A et B. La détermination de cette profondeur composite est donc un artifice de calcul qui permet de recalibrer chaque trou par rapport à l’autre, pour rendre compte en particulier des pertes éventuelles pendant le forage. La profondeur composite reportée dans le rapport initial ODP (dans la suite notée mcd1) a été calculée en essayant de faire coïncider le mieux possible les variations de la susceptibilité magnétique en fonction de la profondeur dans les deux trous, de la densité (données GRAPE (gamma-ray attenuation porosity)), et des mesures de la radioactivité  $\gamma$  naturelle [*Initial Reports ODP, leg 162 site 985*]. Les frontières paléomagnétiques n’ont donc

pas participé à la construction de la profondeur composite. La mcd1 qui leur est associée dans chaque trou est la transposition de la mbsf en mcd des données magnétiques. On peut remarquer dans le Tableau 16 que 2 mcd distinctes ont dû être définies dans chacun des trous A et B à l'issue des calculs à partir de ces points de corrélations, désignés par points de corrélations IR (pour Initial Report) dans la suite du texte (Tableau 17). La différence entre les mcd est particulièrement importante (3.6 m de différence) au niveau de la frontière paléomagnétique de Gauss/Matuyama (notée G/M dans la suite du texte).

Hole, core, section (cm)	Depth (mbsf)	Depth (mcd 1)		Hole, core, section (cm)	Depth (mbsf)	Depth (mcd 1)
162-985-				162-985-		
B-1H-2, 8	1.58	1.58	tie to	A-1H-1, 136	1.36	1.58
A-1H-5, 86	6.86	7.08	tie to	B-2H-2, 35	5.24	7.08
B-2H-5, 89	10.28	12.12	tie to	A-2H-3, 25	10.95	12.12
A-2H-7, 55	17.25	18.42	tie to	A-3H-1, 4	17.24	18.41
A-3H-6, 131	26.01	27.18	tie to	B-4H-2, 113	25.02	27.18
B-4H-3, 107	26.47	28.63	tie to	A-4H-1, 56	27.26	28.63
A-4H-6, 89	35.09	36.46	tie to	B-5H-2, 38	33.78	36.46
B-5H-3, 113	36.03	38.71	tie to	A-5H-1, 83	37.03	38.71
A-5H-6, 124	44.94	46.62	tie to	B-6H-2, 31	43.21	46.62
B-6H-4, 70	46.60	50.01	tie to	A-6H-2, 34	47.54	50.01
A-6H-6, 23	53.42	55.89	tie to	B-7H-1, 104	51.94	55.89
B-7H-5, 56	57.46	61.41	tie to	A-7H-2, 80	57.50	61.41
A-7H-7, 22	64.42	68.33	tie to	B-8H-2, 100	62.90	68.33
B-8H-7, 70	68.52	73.95	tie to	A-8H-4, 4	69.24	73.95
A-8H-6, 118	73.38	78.09	tie to	B-9H-2, 143	72.83	78.09
B-9H-5, 22	76.12	81.38	tie to	A-9H-2, 76	76.46	81.38
A-9H-6, 115	82.85	87.77	tie to	B-10H-2, 22	81.12	87.77
B-10H-6, 134	88.24	94.89	tie to	A-10H-4, 116	89.35	94.89
A-10H-6, 4	91.24	96.78	tie to	B-11H-1, 77	89.67	96.78
B-11H-5, 65	95.54	102.65	tie to	A-11H-3, 11	96.31	102.65
A-11H-6, 52	101.22	107.56	tie to	B-12H-2, 65	100.55	107.56
B-12H-7, 26	107.66	114.67	tie to	A-12H-4, 50	107.69	114.67
A-12H-6, 145	111.65	118.63	tie to	B-13H-2, 59	109.99	118.63
B-13H-7, 5	116.94	125.58	tie to	A-13H-4, 139	118.09	125.58
A-13H-6, 28	119.98	127.47	tie to	B-14H-4, 74	118.14	127.47
B-14H-6, 29	125.19	134.52	tie to	A-14H-4, 88	126.68	134.52
A-62X-1, 143	579.63	587.47				

**Tableau 17: Points de corrélation IR utilisés pour le calage des trous A et B pour le calcul de mcd 1**

L'idée de départ était d'échantillonner les sédiments, répartis dans les 2 trous A et B, de sorte d'obtenir des données en continu sur la période d'intérêt initialement définie à partir du résultat sur la croûte Fe-Mn [*Knie et al., 2004*], soit de 2.4 à 3.2 Myr. En étudiant la datation initialement fournie, nous avons pu déterminer que les échantillons avaient été datés en prenant des mcd calculées à partir des points de corrélation IR et des taux de sédimentation associés. Cependant, comme mentionné plus haut, ces points ont été déterminés sans chercher à faire

corrélent les frontières paléomagnétiques, ce qui a pour conséquence de faire correspondre des mcd différentes en A et en B aux frontières paléomagnétiques. Ces dernières sont cependant indispensables à la datation car elles permettent de calculer le taux de sédimentation moyen pendant la période entre deux frontières. Elles avaient donc effectivement été utilisées, en prenant arbitrairement pour profondeur une mcd commune, la mcd de A, chaque fois qu'elles ont été utilisées, que ce soit dans le trou A ou dans le trou B [C. Waelbroeck, pers. com].

Etant donné la différence observée de la mcd1 de G/M dans les trous A et B, ceci d'autant plus que les frontières adjacentes de G/M (Base Réunion et Top Kaena) semblent, pour leur part, avoir une profondeur composite mcd1 compatible avec les points de corrélation choisis (IR), il nous a paru raisonnable de reconstruire la datation de l'ensemble de la carotte sédimentaire sur cette zone, tout en essayant de comprendre l'origine de cette incohérence.

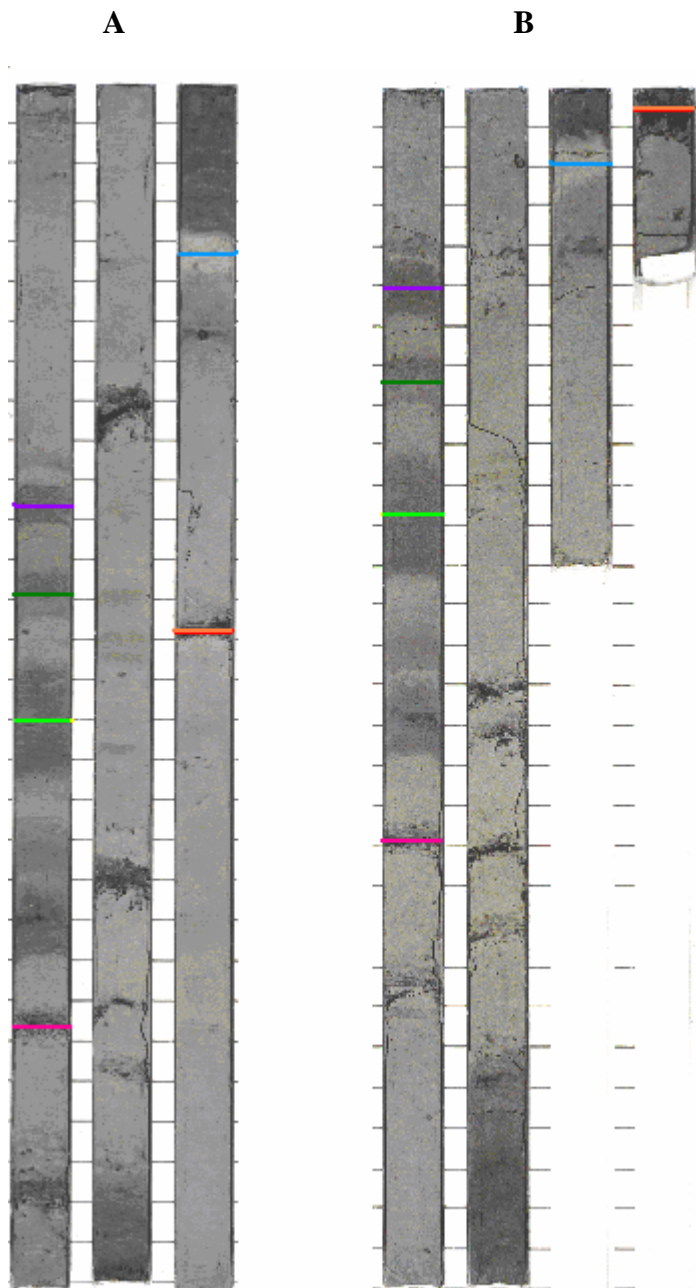
La première étape a consisté à chercher à savoir si le sédiment était déformé sur la zone d'intérêt. Pour cela, les 2 trous A et B ont été comparés sur cette période au niveau des points de corrélations de changement de polarité géomagnétique et des cendres observées en A et en B directement sur la carotte de sédiments, à la carothèque ODP de Brème ainsi qu'à partir de photos haute résolution fournies par ODP. Un exemple de points de corrélation entre A et B par les cendres est donné Fig. 34.

La majorité des pertes se produit, pour les faibles pertes en bas de sections, pour les pertes plus importantes au bas de la fin d'une suite de sections ("core catcher").

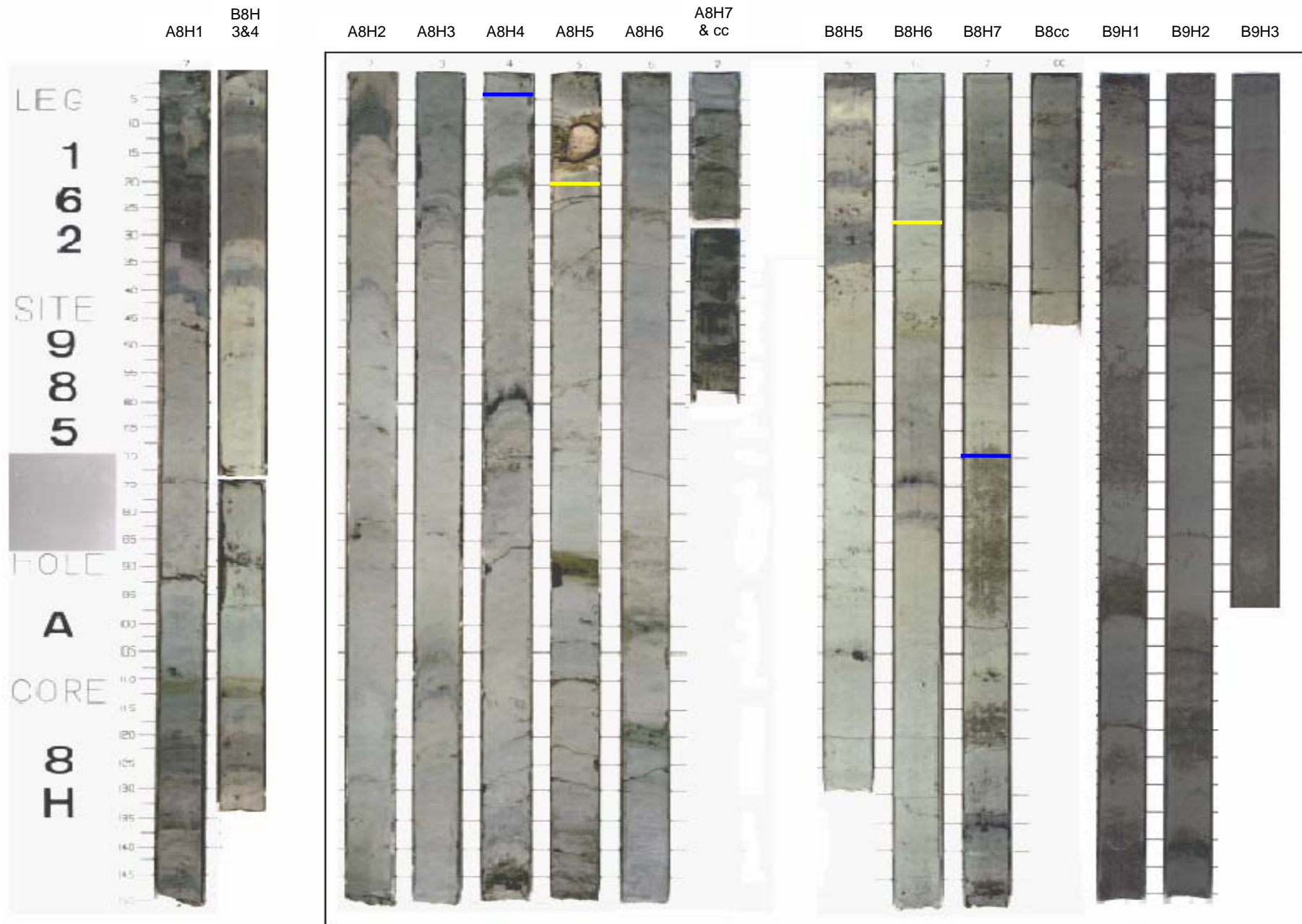
En faisant ce travail sur l'ensemble de la zone d'intérêt et jusqu'à Top Olduvai, on remarque que la corrélation de G/M entre A et B (en jaune Fig. 35) est incompatible avec celles du point de corrélation IR à 73.95 mcd1 (en bleu jaune Fig. 35) puisque les deux couples de points apparaissent dans un ordre inversé d'un trou à l'autre. Ceci explique l'impossibilité de corréler les frontières paléomagnétiques G/M en utilisant les points de corrélation IR, d'où la présence de deux mcd1 différentes en A et B pour G/M.

Deux possibilités sont alors envisageables: (i) soit le point de corrélation IR de mcd1=73.95 m est faux, (ii) soit les données magnétiques de G/M sont fausses, ou en tout cas, mal interprétées.



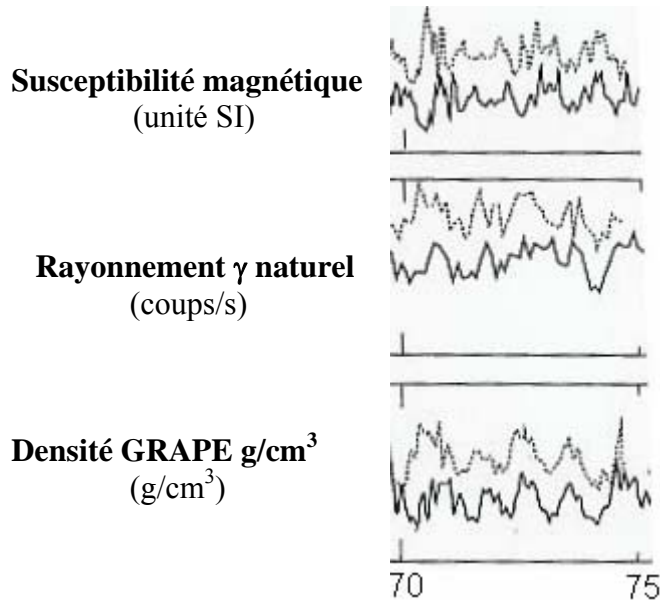


**Fig. 34: Exemple de corrélations à partir des couches de cendres dans les trous A et B**



**Fig. 35: Identification de la non-corrélation à partir des couches de cendres et de l'aspect général de la carotte, ainsi que de l'incohérence de l'ordre des corrélations données par l'Initial Report, dans les trous A et B à ce niveau.**

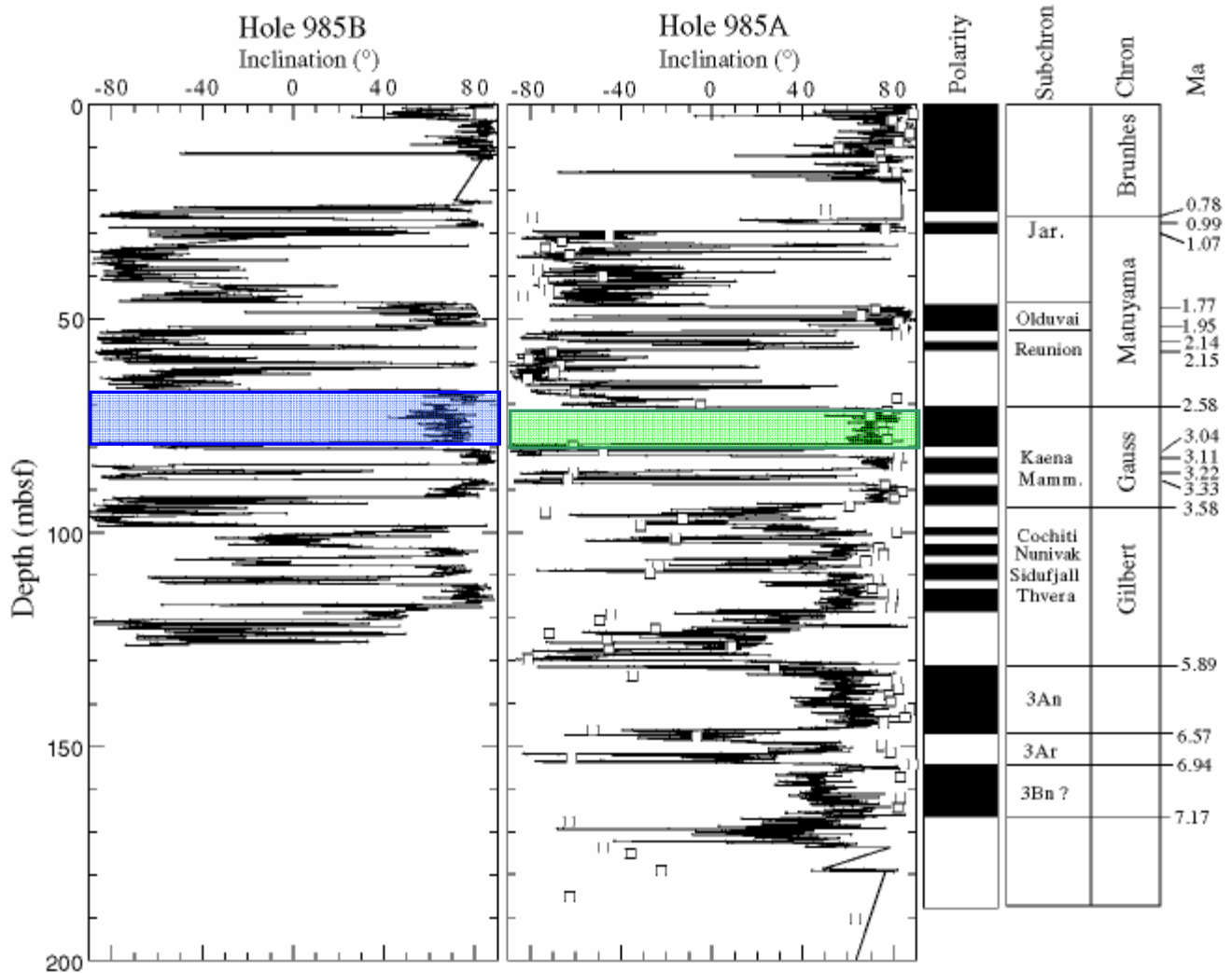
En reprenant les données de construction de la corrélation entre 70 et 75 m (mcd1) à partir des propriétés physiques, on peut voir que les signaux dans les trous A et B corrélient effectivement (Fig. 36).



**Fig. 36: Données de construction des points de corrélation IR sur la zone 70-75 m (mcd1), A en trait plein, B en pointillé [ODP Initial Report 162, site 985, page 262]**

Le point de corrélation à 73.95 m (mcd1) étant confirmé, le calcul de la profondeur composite n'est donc pas la cause de l'incompatibilité. Le calcul de la mcd1 restera donc inchangé, les profondeurs composites seront notées "mcd" dans la suite du texte.

Les données magnétiques ont par conséquent été remises en question. La Fig. 37, tirée de [Channell et al., 1999], ne permet pas d'avoir accès au signal de l'inclinaison avec une résolution suffisante pour étudier la corrélation de près. On peut néanmoins y observer clairement une différence de plusieurs mètres entre G/M et Top Kaena selon le trou considéré. A partir des données (tirées du site web ODP), nous avons pu reconstruire le signal de l'inclinaison sur cette zone (Fig. 38).



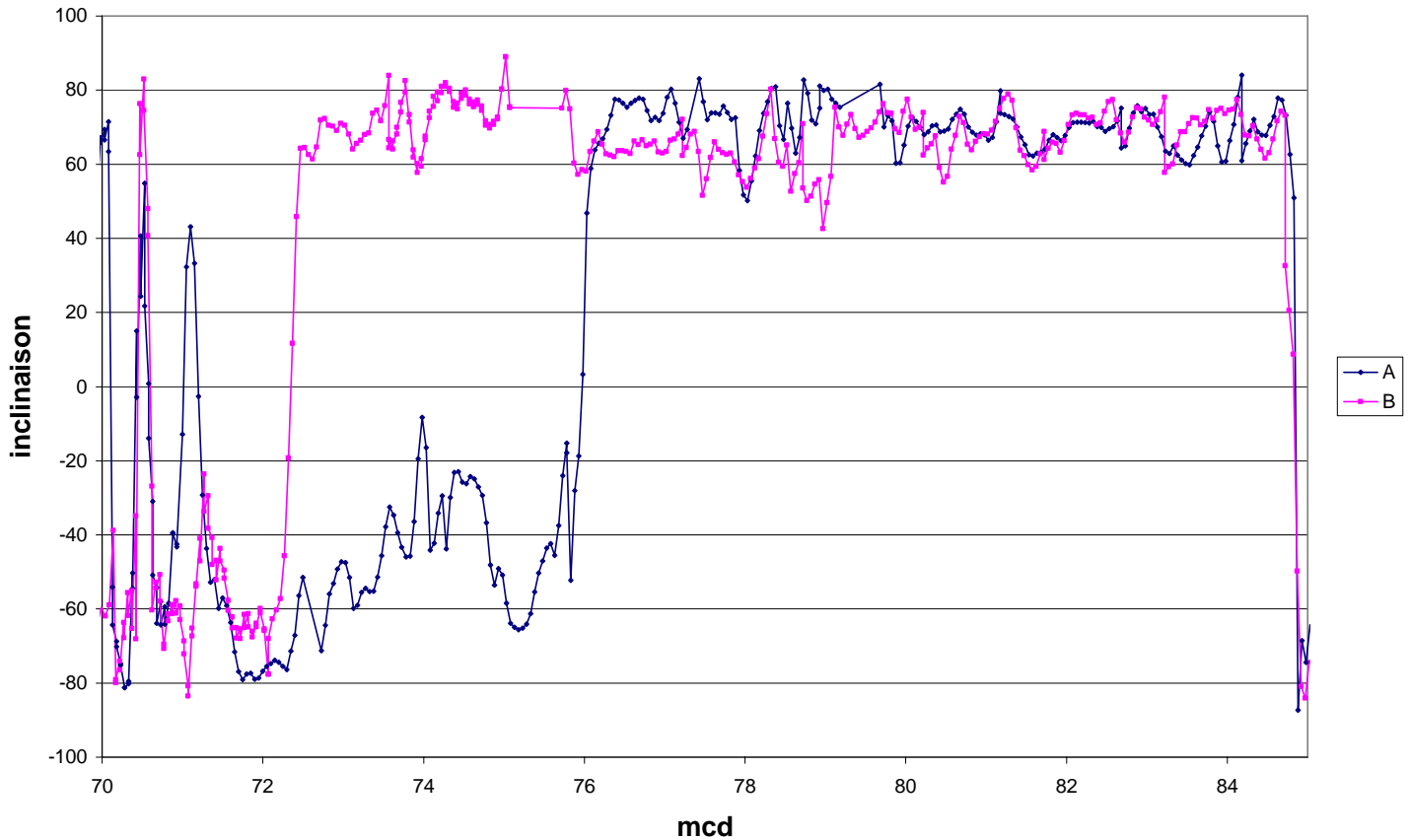
**Fig. 37: Variations de la polarité magnétique en fonction de la profondeur (mbsf) dans les trous A et B permettant d'identifier une zone de pertes importantes correspondant à la zone de non-corrélation (Fig. 37)**

On peut remarquer plusieurs points: (i) Le signal de l'inclinaison corrèle de manière satisfaisante dans les trous A et B, de part et d'autre de  $\sim 71$  et  $76$  m (mcd); (ii) Le signal en A est assez variable en amplitude, oscillant jusqu'à des niveaux de polarité intermédiaire; (iii) Cette zone variable se situe dans la carotte 8 et correspond aux sections du sommet de A8H2 à A8H5 jusqu'à  $20$  cm. En observant cette zone à la Fig. 37, on peut observer qu'elle correspond exactement à une portion déformée de la carotte, où les cendres forment des fronts arrondis plutôt que bien horizontaux comme dans le reste de la carotte de A6 à A10. Un effet de pistonnage lors de la collecte serait vraisemblablement à l'origine de cette déformation, et pourrait ainsi altérer le signal magnétique [J-P. Valet & L. Meynadier, pers. com.].

A partir de cette observation, on peut reconstruire la datation de la carotte:

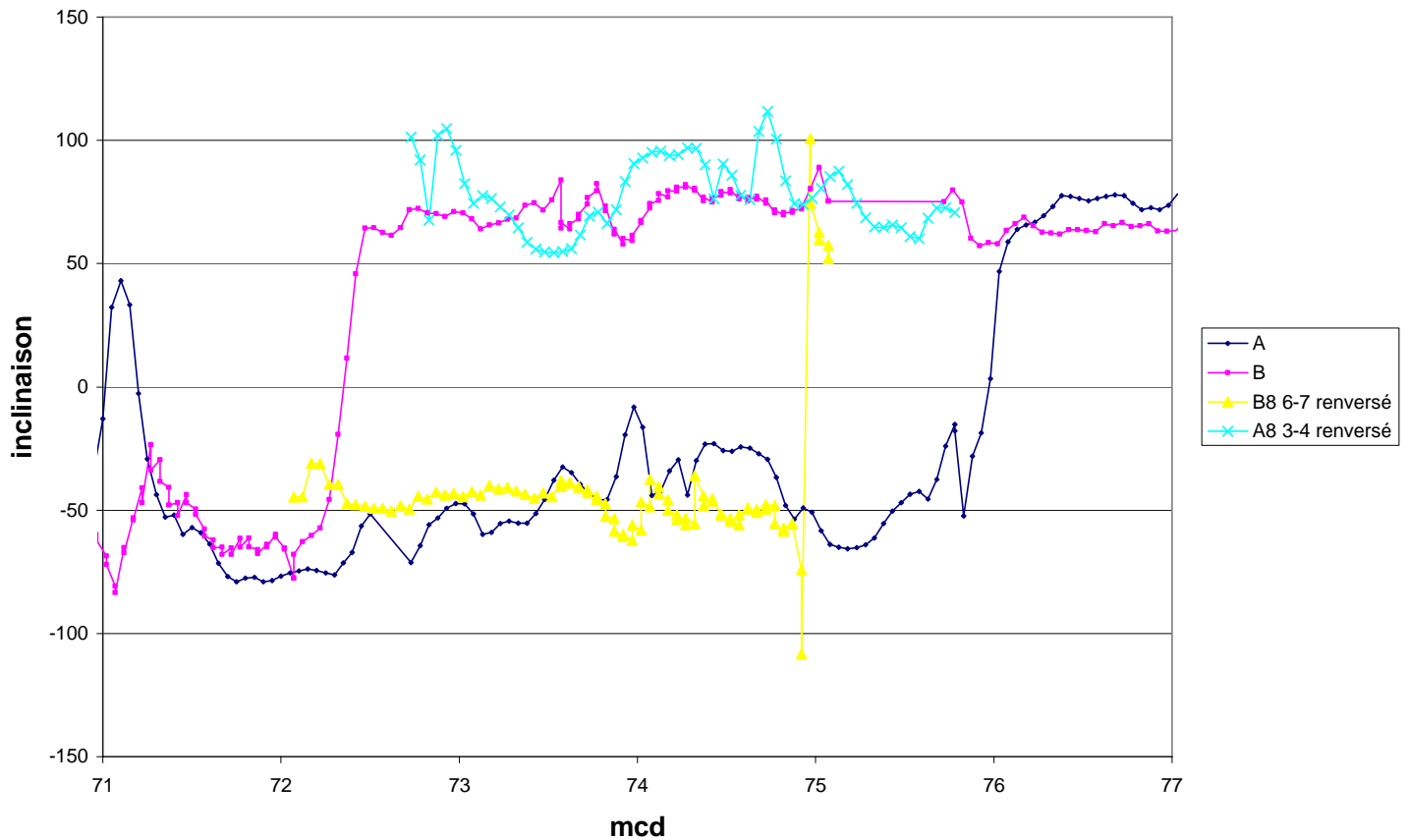
1- En conservant la mcd calculée à partir des points de corrélation IR.

2- En recalculant la mcd de G/M dans le trou A en considérant que l'inversion de polarité magnétique est donnée par le signal de l'inclinaison en B, soit  $mcd_{G/M}^A = mcd_{G/M}^B = 72.34$  mcd.



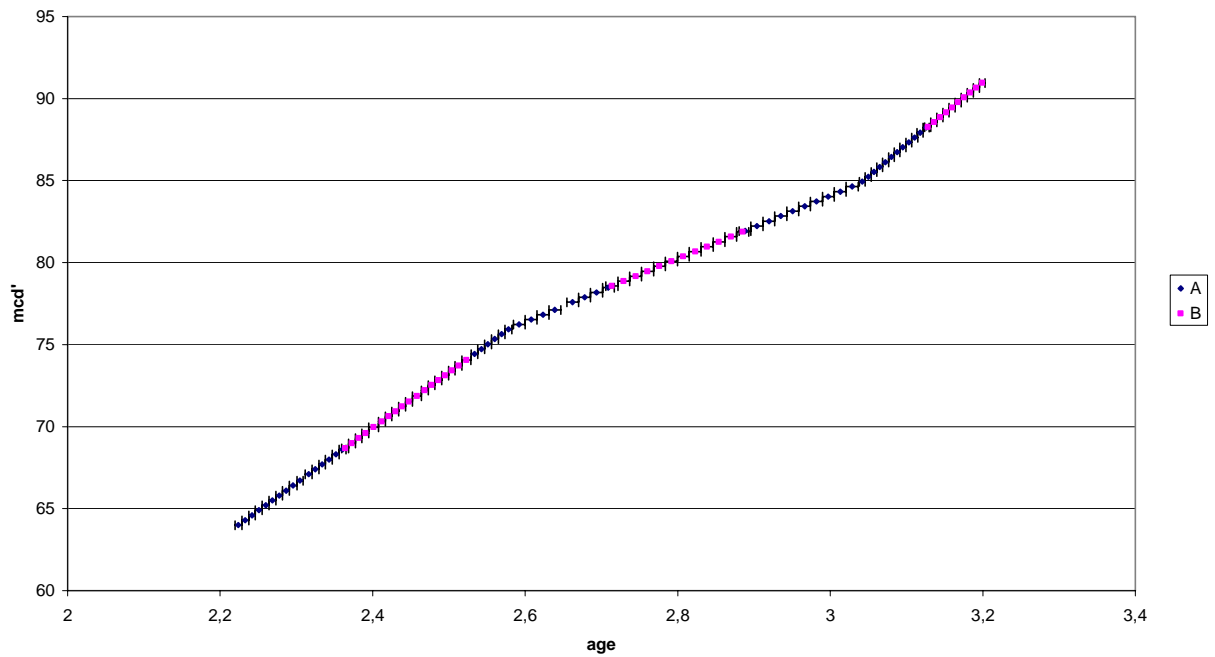
**Fig. 38: Données de l'inclinaison en fonction de la profondeur composite**

Une autre possibilité pour expliquer la non-corrélation des données magnétiques entre A et B est qu'une erreur ait été commise lors des mesures. En effet, les mesures magnétiques sont, à la différence des mesures des propriétés physiques (Fig. 36), effectuées après découpage des différentes sections de la carotte. On peut imaginer qu'une ou plusieurs sections puissent avoir été mesurées à l'envers et/ou interverties, modifiant ainsi l'inclinaison et/ou inversant l'affectation du signal obtenu aux sections concernées. Sur la zone d'intérêt (soit de 72.3 à 76 mcd), on peut imaginer 2 types de renversement possibles, soit en B8 sections 6 et 7, soit en A8 sections 3 et 4. La Fig. 39 montre le résultat obtenu en faisant l'hypothèse de ces erreurs. La Fig. 39 représente le cas où les sections ont été inversées (sommet à la place de la base) et interverties (les données de la section 6 appartiennent en fait à 7 et réciproquement).

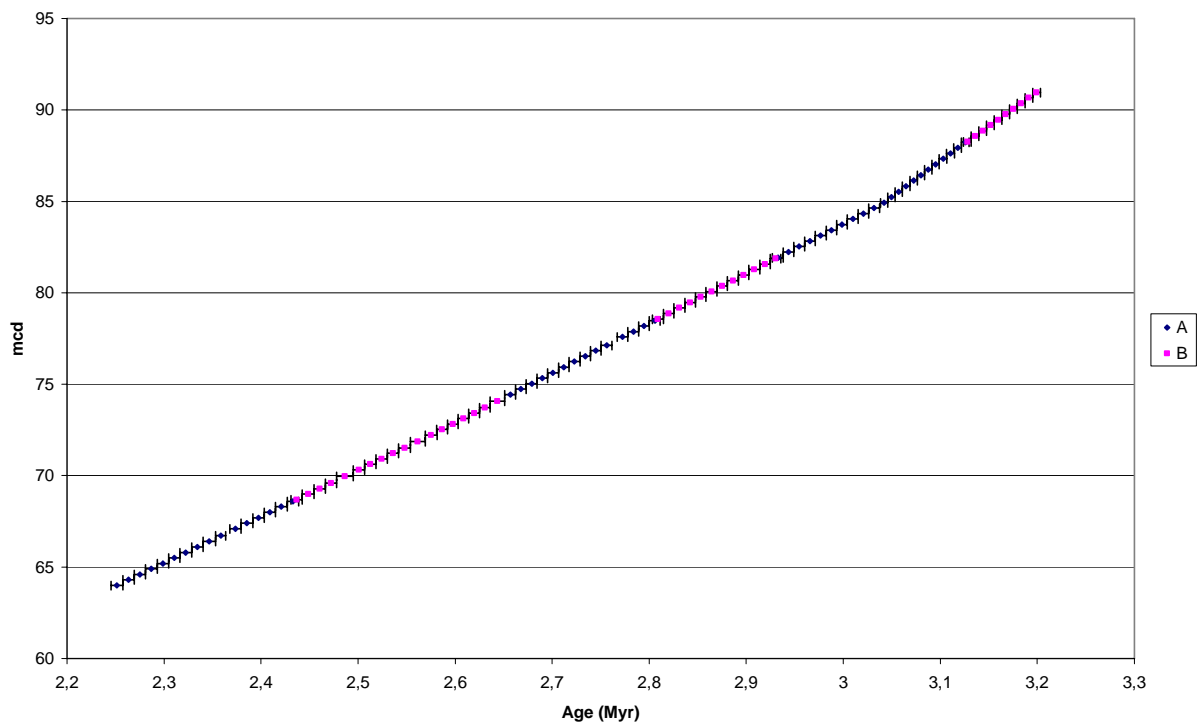


**Fig. 39: Conséquence de l'hypothèse d'une erreur dans les sections A8 ou B8 correspondant à la zone de non-corrélation du signal de l'inclinaison entre A et B**

Si l'erreur a été commise sur la carotte B, l'hypothèse de l'interversion est plus probable que celle de l'ordre de départ car elle permet de ne pas avoir un renversement de l'inclinaison au milieu de la zone de 72.3 à 76 mcd. Cependant, même dans l'hypothèse de l'interversion, on peut voir Fig. 39 que l'hypothèse de cette erreur induit alors un décalage de près d'un mètre entre la frontière paléomagnétique obtenue et celle alors définie dans le trou A. Au contraire, si l'on fait l'hypothèse d'une erreur dans les sections de A, la frontière paléomagnétique G/M est alors définie par B et on n'a plus qu'une vingtaine de cm d'écart avec le début du renversement de l'inclinaison. Ces 20 cm correspondent aux 20 premiers cm de A8H5 (cf. Fig. 42) qui sont visiblement très altérés, le signal magnétique à cet endroit n'étant donc probablement pas très significatif. Les Fig. 40 et 41, qui présentent la datation de nos échantillons dans ces deux hypothèses, montrent que l'échantillonnage reste continu quel que soit le scénario envisagé. Ces figures montrent que l'hypothèse de l'erreur au niveau des sections de A, plutôt que de B, est également supportée par l'évolution du taux de sédimentation (pente des droites reliant les points entre chaque frontière paléomagnétique) sur la période de 2.26 à 3.04 Myr.

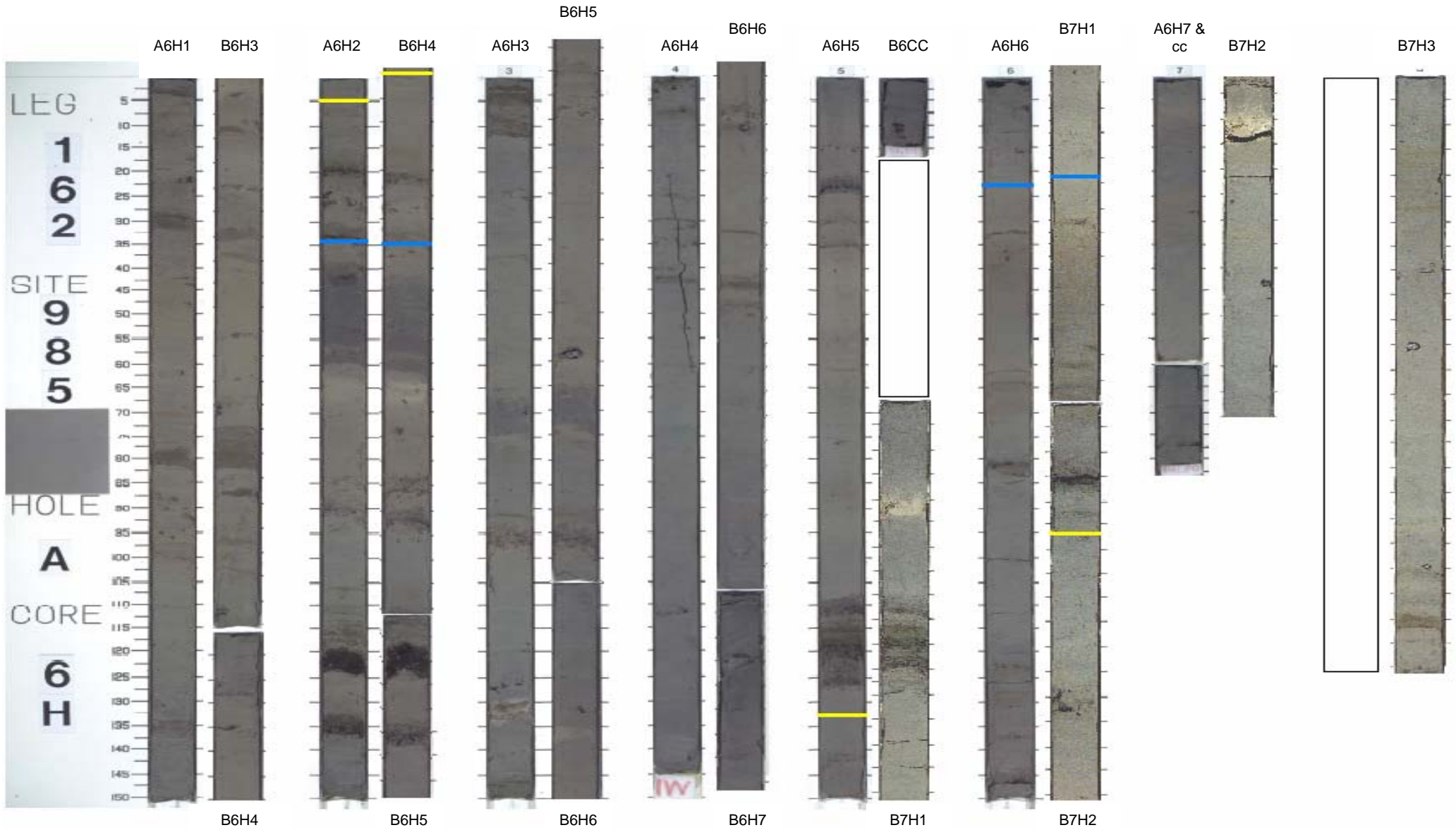


**Fig. 40: Conséquence de l'hypothèse d'une erreur dans les sections de B8 correspondant à la zone de non-corrélation du signal de l'inclinaison entre A et B**

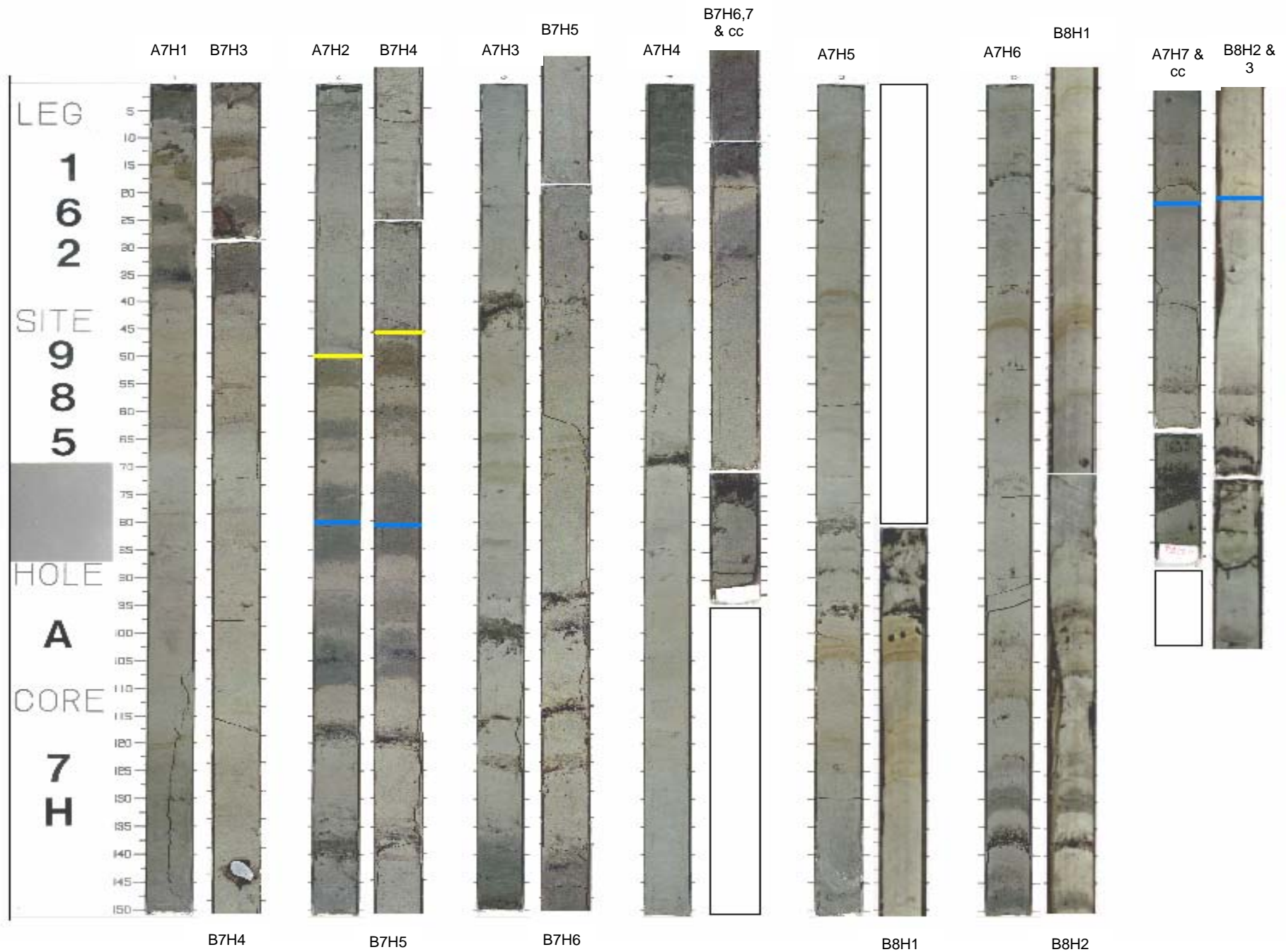


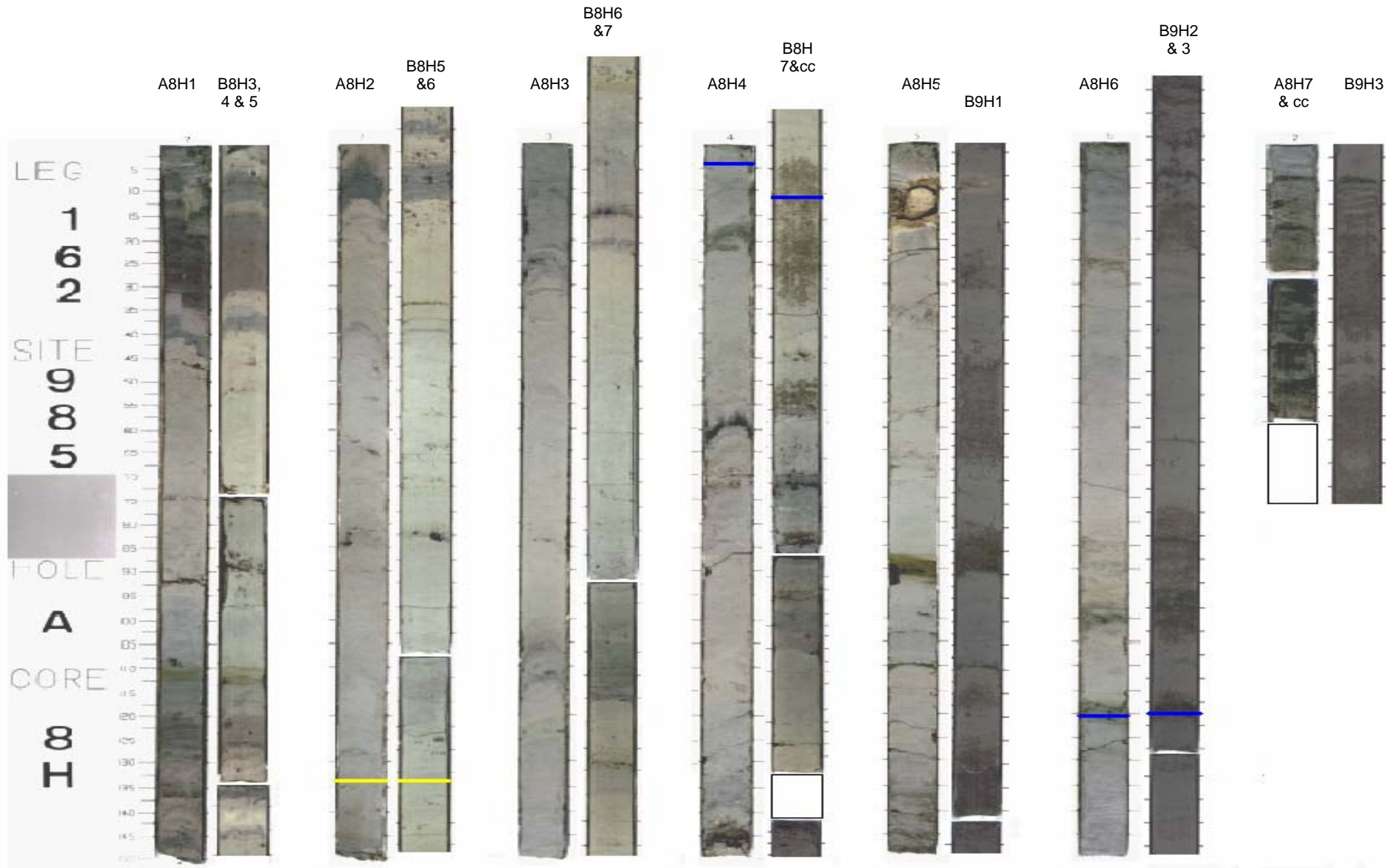
**Fig. 41: Conséquence de l'hypothèse d'une erreur dans les sections de A8 correspondant à la zone de non-corrélation du signal de l'inclinaison entre A et B**

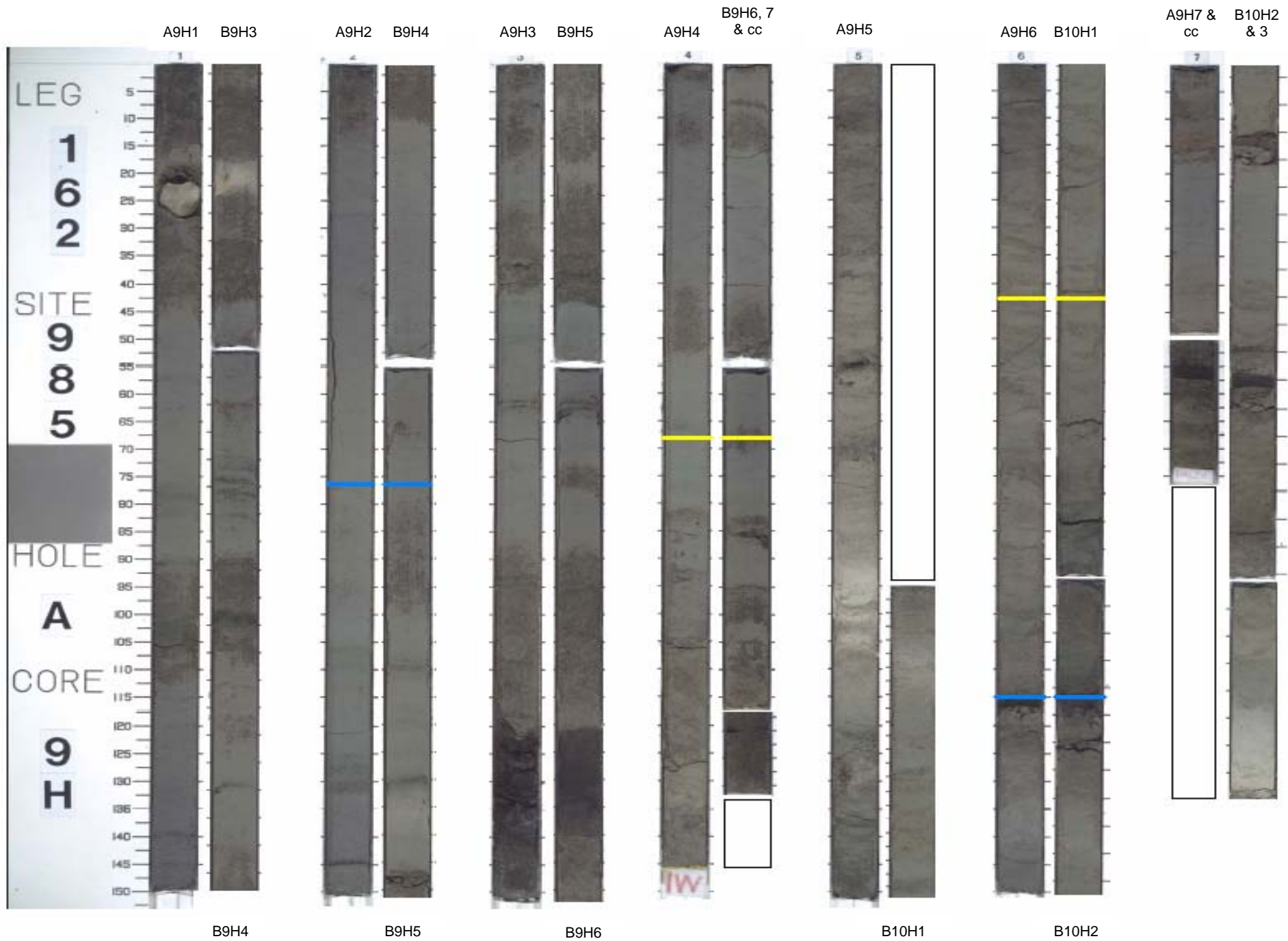
La reconstruction complète de la corrélation de la carotte de A6 à A10 (de Top Olduvai à Top Mammoth) est donnée Fig. 42.

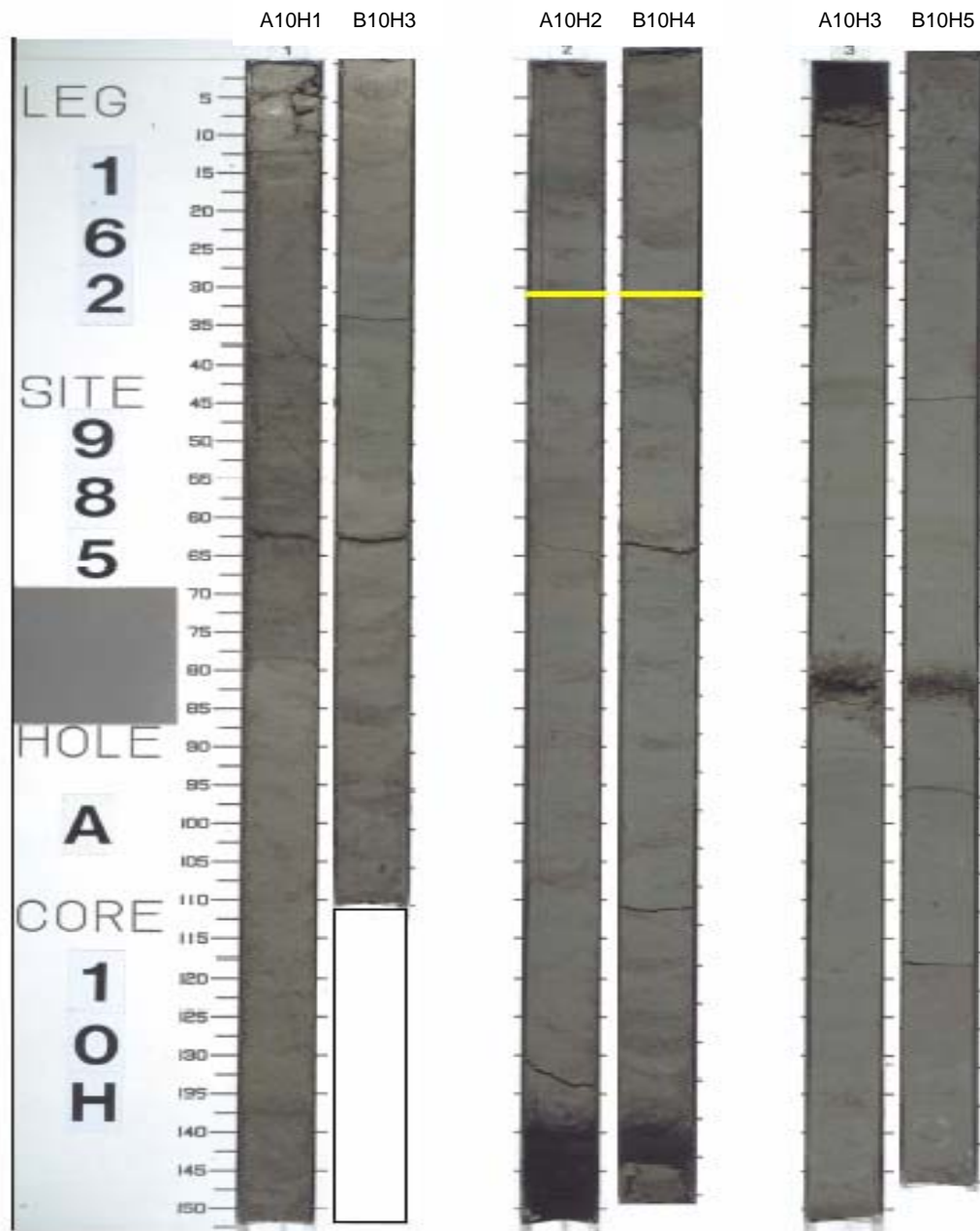






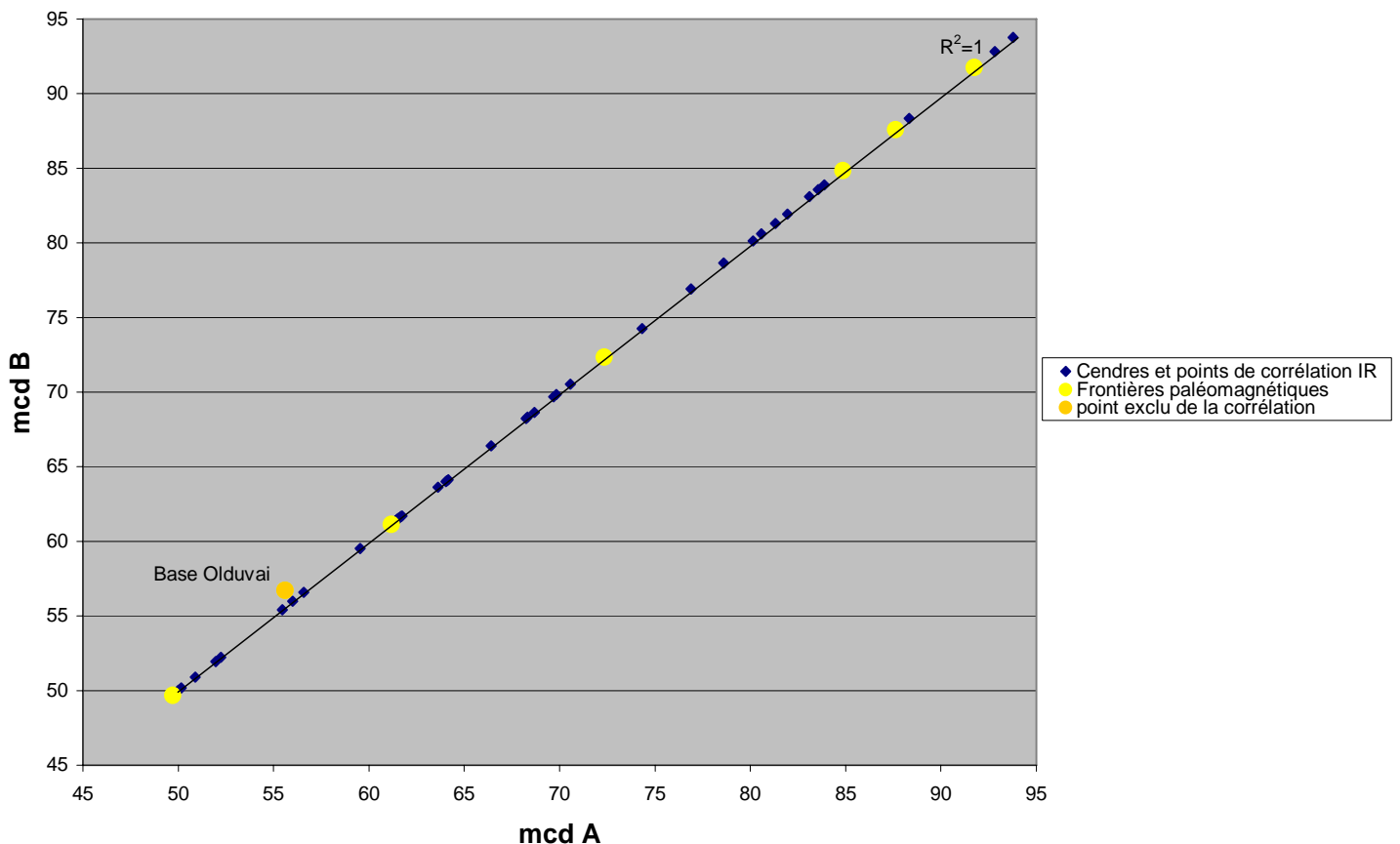






**Fig. 42: Reconstruction de la corrélation entre les trous A et B entre Top Olduvai et Top Mammoth (1.77-3.22 Myr)**

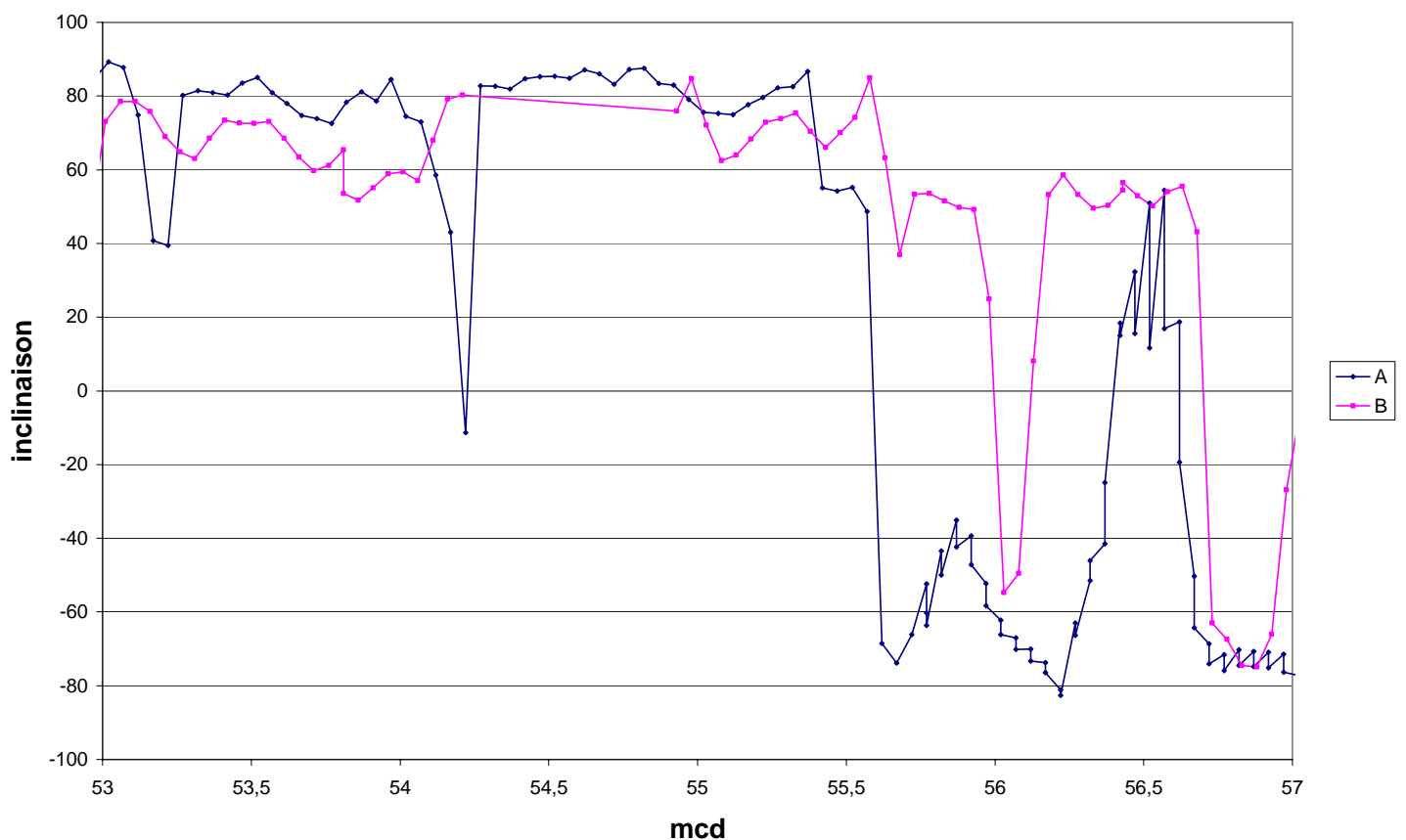
Cette reconstruction permet de faire quelques remarques supplémentaires sur deux autres frontières paléomagnétiques. La Fig. 43 montre la corrélation entre la mcd de A et de B. Comme expliqué précédemment, ces mcd sont calculées à partir des points de corrélation IR, et en prenant  $mcd_{G/M}^A = mcd_{G/M}^B = 72.34$  mcd. On peut voir sur cette figure que le point de Base Olduvai (1.95 Myr) ne corrèle pas parfaitement entre A et B, ce qui se traduit une nouvelle fois par un écart d'1.1m entre les mcd1 de A (55.5 mcd1) et de B (56.62 mcd1) (Tableau 16).



**Fig. 43: Corrélation des mcd en A et B, leg 162, site 985**

Par ailleurs, les points de corrélations IR dans cette zone corrént parfaitement, de même que les cendres entre elles (de A6H5 à B7H2, Fig. 42), à la différence de G/M dont la déformation était également révélée en comparant les trous visuellement entre eux sur la carotte. Le signal de l'inclinaison apporte l'explication de la décorrélation de Base Olduvai. En effet, l'inversion a été interprétée différemment en A et en B (Fig. 44), ce qui explique l'écart observé. Nous n'avons pas eu à utiliser la valeur de Top Olduvai dans nos calculs car depuis les données ODP de l'Initial Report, de nouvelles données paléomagnétiques ont été publiées

[*Channel et al., 1999*], permettant ainsi d'ajouter l'identification de la frontière paléomagnétique de la Base Réunion à 2.14 Myr, qui précède le plus récent de nos échantillons. Cependant, des mesures futures pourraient nécessiter la datation du sédiment dans la partie plus récente, ce qui conduirait au problème du point de Base Olduvai. Le choix de prendre A comme valeur de référence permet de garder un taux de sédimentation plus constant entre Top Olduvai et Base Réunion.



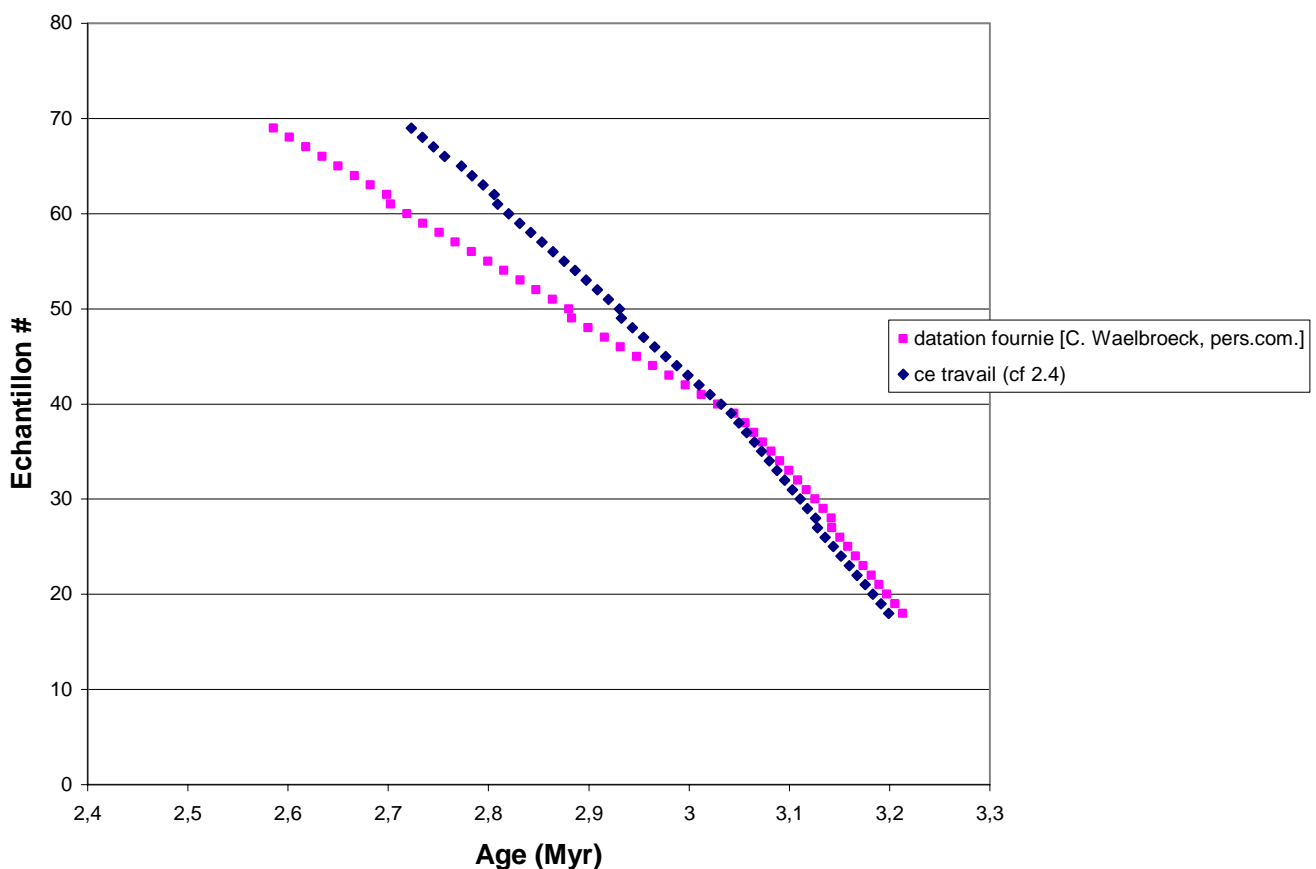
**Fig. 44: Données de l'inclinaison au niveau de la frontière Base Olduvai en A et B, leg 162, site 985**

Le calcul des âges s'effectue par interpolation entre les frontières paléomagnétiques après détermination de la profondeur composite le long de la carotte et calcul des taux de sédimentation entre les frontières. Dans la zone que l'on souhaite plus particulièrement dater, les frontières paléomagnétiques utilisées sont, d'après le Tableau 16, ceux de Base Réunion (2.14 Myr), Matuyama-Gauss (2.58 Myr), Top Kaena (3.04 Myr), Base Kaena (3.11 Myr), et Top Mammoth (3.22 Myr). Ces dates absolues ont été tirées de [*Cande & Kent, 1995*]. Ces valeurs étant en accord avec des données plus récentes ([*Singer et al., 2004*], [*Hilgen et al,*

1997]), elles ont été conservées. La datation du Top Réunion ainsi que l'éventuelle multiplicité de l'événement connaît plus de controverse même si les études les plus récentes tendent à favoriser l'hypothèse d'événements multiples [Singer, 2004]. Le Tableau 16, qui donne les dates absolues d'après [Cande & Kent, 1995] a par conséquent attribué 2.13 Myr à Top Réunion et 2.14 Myr à Base Réunion, correspondant dans le trou A à des profondeurs de 55.65 mbsf et 57.2 mbsf, respectivement. Ces valeurs impliquent un taux de sédimentation très grand (1.5 m/10000 ans) comparé au taux de sédimentation calculé entre Base Olduvai et Base Réunion qui donne ~30 cm/10000 ans. Il est donc probable que 55.65 mbsf ne corresponde pas à Top Réunion mais à une autre transition appartenant à la multiplicité de l'événement. Seule la frontière Base Réunion à 2.14 Myr a été utilisée dans nos calculs.

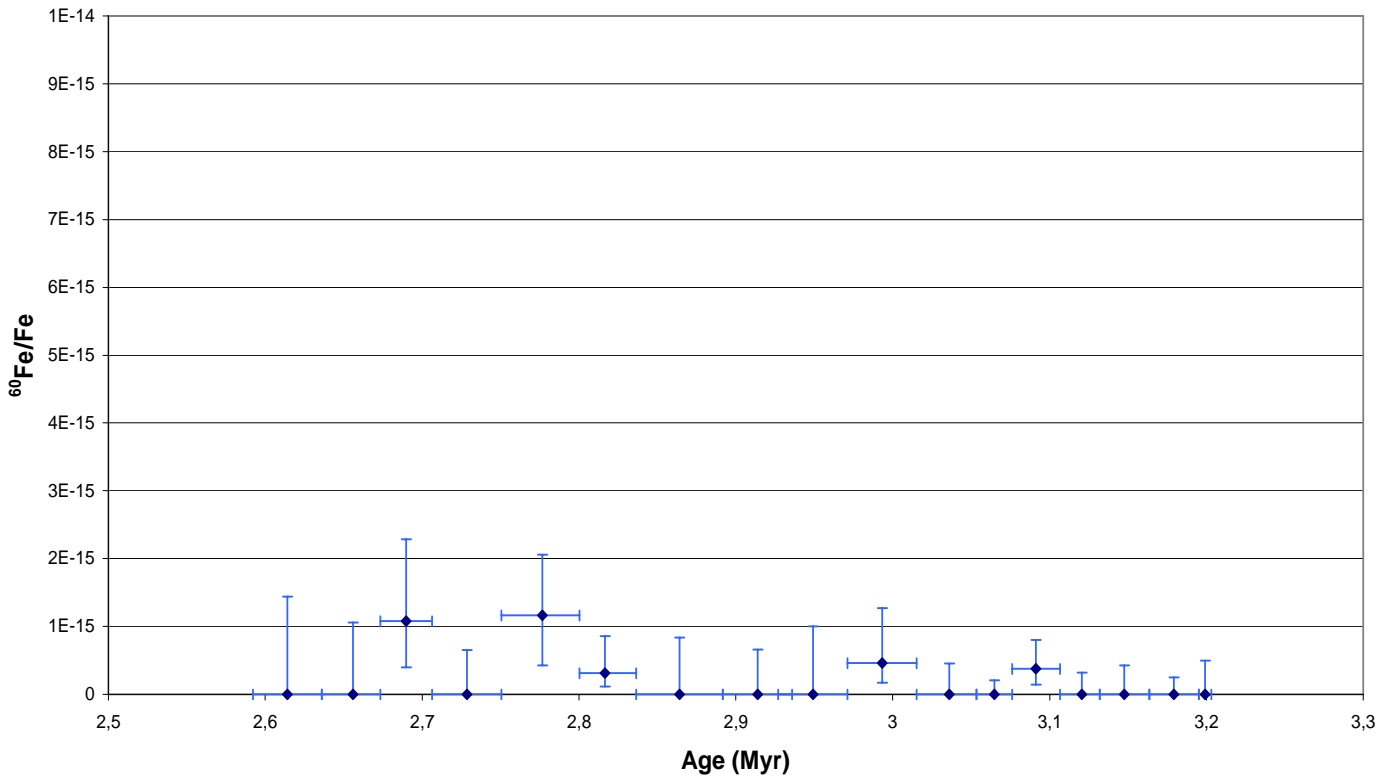
### 2.5 Conséquences sur la zone d'échantillonnage

La Fig. 45 montre la conséquence de différence de taux de sédimentation entre la datation initiale et ce travail faisant intervenir G/M, de part et d'autre de 2.58 Myr jusqu'aux frontières paléomagnétiques adjacentes.



**Fig. 45: Comparaison entre la datation initialement fournie et celle reconstruite (cf. détails § 2.4)**

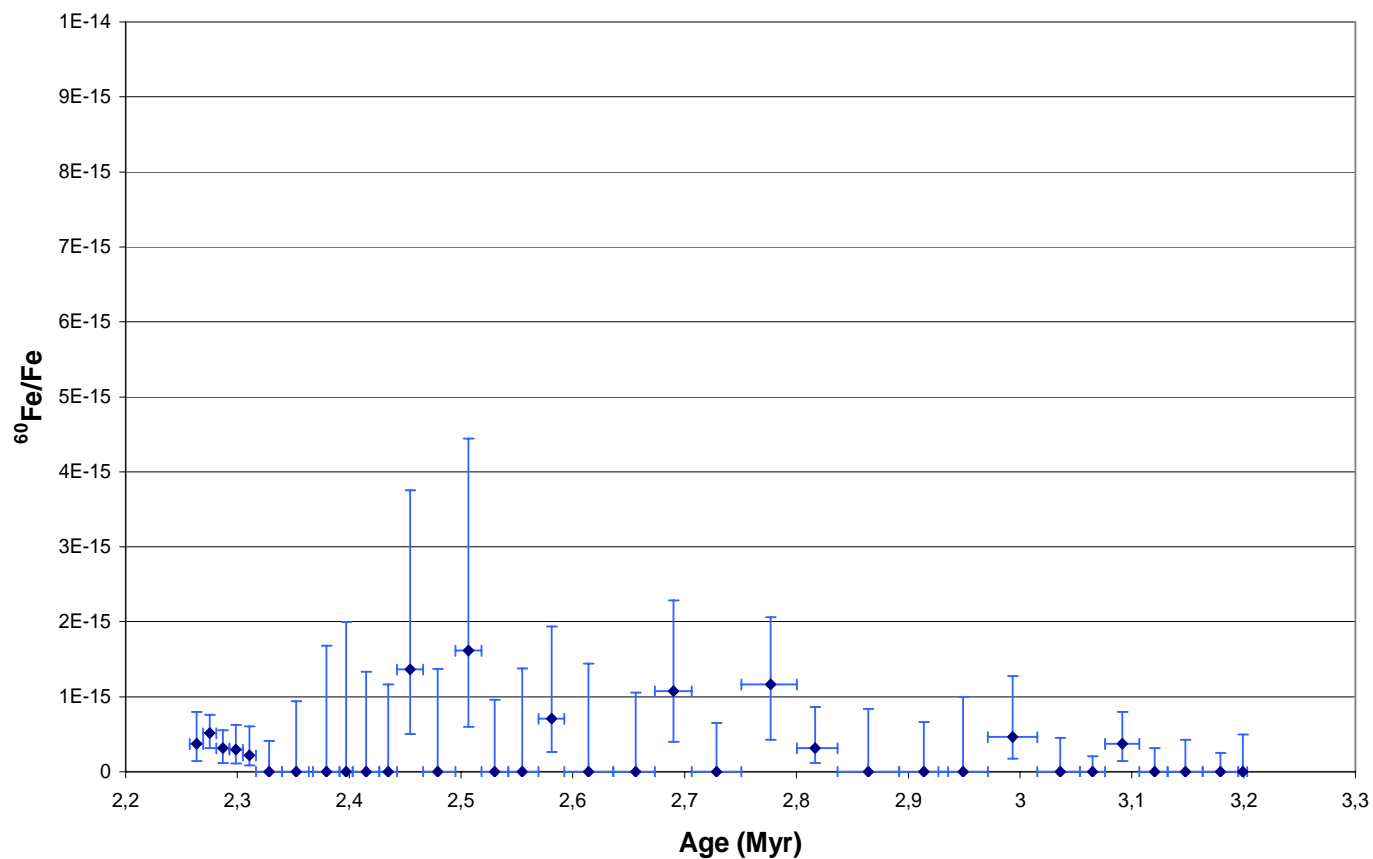
La reconstruction de la datation nous a conduits à reprendre les données présentées précédemment. Concernant le  $^{60}\text{Fe}$ , la conséquence de cette différence de datation de la carotte sédimentaire est que les échantillons de la première série de mesure couvrent en réalité la période de 2.6 à 3.2 Myr, et non de 2.4 à 3.2 Myr (Fig. 46).



**Fig. 46: Première série de mesure en  $^{60}\text{Fe}$  exprimée en fonction de datation reconstruite (cf. § 2.4)**

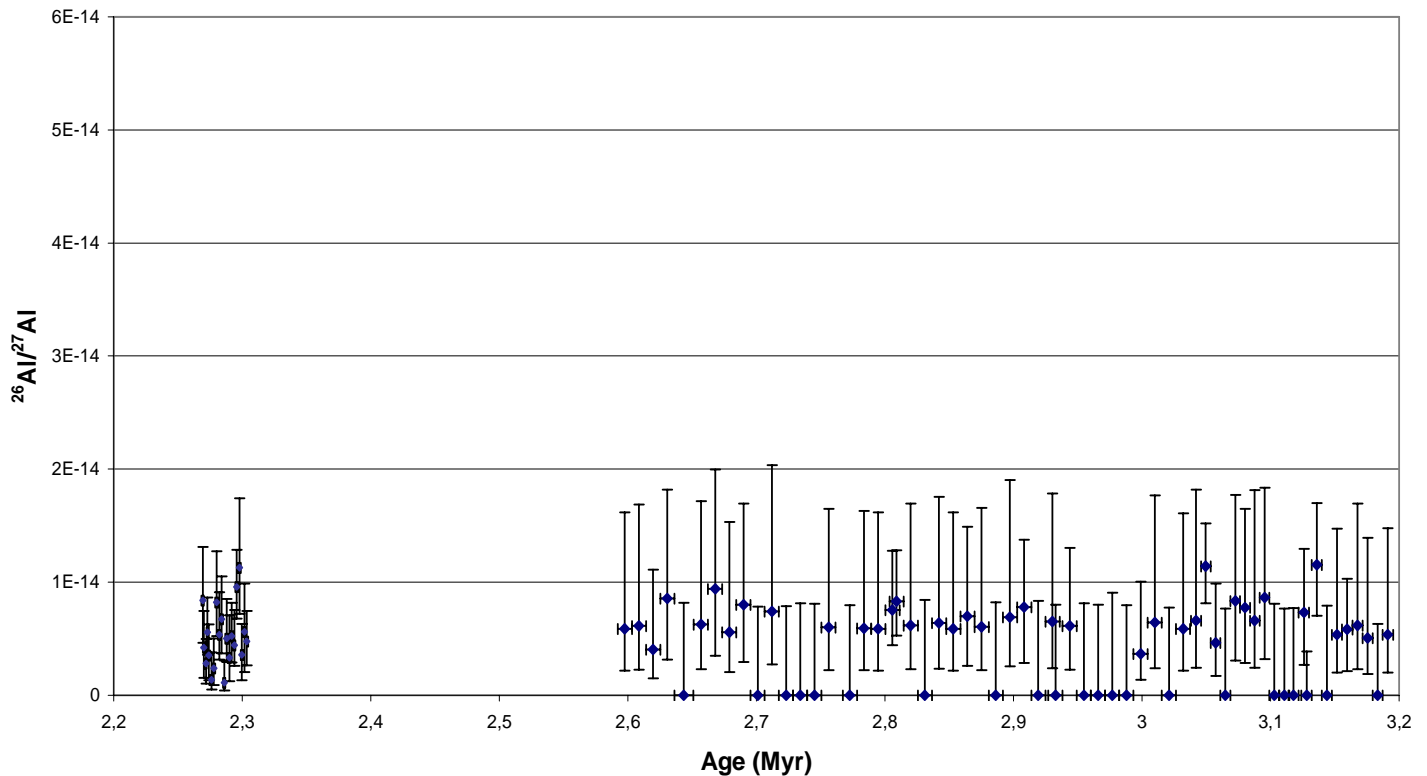
La Fig. 47 présente l'ensemble des résultats en  $^{60}\text{Fe}$  en fonction de la datation reconstruite. La zone temporelle effectivement balayée par les mesures en  $^{60}\text{Fe}$  inclut finalement le domaine de 2.4 à 3.2 Myr en continu, ce qui remplit l'objectif fixé au départ.





**Fig. 47: Ensemble des mesures en  $^{60}\text{Fe}$  sur le sédiment ODP leg 162 site 985 (2.26-3.2 Myr)**

D'après la datation reconstruite, les mesures en  $^{26}\text{Al}$  ne couvrent pas toute la zone d'intérêt (2.4-3.2 Myr), mais de 2.6 à 3.2 Myr (Fig. 48).



**Fig. 48: Mesures en  $^{26}\text{Al}$  sur le sédiment ODP 162 site 985 en fonction de la datation reconstruite**

On peut donc dire que, sur le domaine en temps défini à partir de la mesure d'un excès de  $^{60}\text{Fe}$  dans une croûte ferromanganésienne, on n'observe pas de signal en  $^{60}\text{Fe}$  dans la phase authigène du sédiment marin. Il serait intéressant dans le futur de mesurer le rapport  $^{60}\text{Fe}/\text{Fe}$  dans d'autres croûtes, ce qui permettrait de confirmer le signal à partir d'un nombre de mesures assez faible du fait du taux d'accumulation de ces objets. Par ailleurs, sur le signal de la croûte Fe-Mn déjà observé, l'idée de la possibilité d'une barre d'erreur en âge trop petite du fait de la surestimation potentielle de  $t_{1/2}(^{10}\text{Be})$  nécessiterait des mesures supplémentaires dans la partie plus récente du sédiment (actuellement en cours de préparation). En effet, avec  $t_{1/2}(^{10}\text{Be})=1.3$  Myr considérée comme la valeur inférieure de  $t_{1/2}(^{10}\text{Be})$ , la datation du signal dans la croûte Fe-Mn serait alors  $2.4 \pm 0.4$  Myr, soit 2.1 Myr la date inférieure, tandis que nos mesures en  $^{60}\text{Fe}$  remontent pour l'instant jusqu'à 2.26 Myr.

A partir de ce résultat, on peut également remettre en cause la validité de l'interprétation du signal en  $^{60}\text{Fe}$  dans la croûte Fe-Mn comme trace de supernova. Cependant, aucune autre source de  $^{60}\text{Fe}$  n'a été identifiée à ce jour, laissant dans ce cas ouverte la question de l'origine du  $^{60}\text{Fe}$  révélée par la croûte Fe-Mn.



## *Conclusion et perspectives*



Cette étude a permis d'étudier trois isotopes d'intérêts dans la recherche de traces de supernova dans les sédiments marins que sont l' $^{129}\text{I}$ , le  $^{60}\text{Fe}$ , et l' $^{26}\text{Al}$ .

La démarche empruntée dans ce travail de recherche a consisté à développer un protocole expérimental permettant l'extraction chimique des éléments associés à ces isotopes. Dans le cas de l'iode, une procédure originale permettant l'extraction de quantités de l'ordre du microgramme d'iode à partir d'une matrice sédimentaire complexe a été développée. Cependant, les diverses contaminations en  $^{129}\text{I}$  nous contraignent à devoir utiliser de plus grandes quantités de sédiments de sorte d'avoir de l'ordre de 100  $\mu\text{g}$  d'I pour obtenir une valeur relativement proche de la valeur pré-anthropogénique admise actuellement. Nous considérons néanmoins notre valeur comme une valeur supérieure qui méritera d'être précisée en suivant la quantité d'iode stable en parallèle des mesures SMA de sorte de pouvoir évaluer plus précisément la contribution de la contamination en  $^{129}\text{I}$ . Ce protocole est particulièrement adapté pour la mesure d'échantillons par SMA, et fait intervenir des réactifs peu toxiques (alors que l'étude de l'extraction de l'iode à partir de matrices complexes se faisant classiquement par extraction solvant-solvant avec du  $\text{CCl}_4$  ou du toluène) il peut également être applicable à des études environnementales, l' $^{129}\text{I}$  faisant partie des isotopes particulièrement contrôlés en sortie d'usine de retraitement des déchets telle que celle de La Hague. Le calcul du bruit de fond attendu dans la recherche du signal en  $^{129}\text{I}$  comme trace de SNe a permis de souligner des écarts de plusieurs ordres de grandeurs entre les estimations théoriques et les données expérimentales concernant le rapport naturel (pré-anthropogénique)  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dans le milieu marin. Les données expérimentales diffèrent d'au moins un ordre de grandeur entre elles. Par ailleurs, cette étude a montré qu'il est essentiel d'avoir un contrôle rigoureux des deux sources de contamination: celle due à la manipulation, celle de l'échantillon lui-même. Le développement du protocole expérimental dans ce travail a permis le contrôle du premier type de contamination. Une méthode de lavage a permis de décontaminer l'échantillon d'un ordre de grandeur par rapport à la quantité d' $^{129}\text{I}$  initialement présente, néanmoins sans montrer que ce lavage corresponde à une décontamination totale de l'échantillon.

En prenant compte de la géochimie des croûtes ferromanganésiennes (mode d'incorporation authigène), une extraction séquentielle du sédiment a permis de rendre possible la mesure en  $^{60}\text{Fe}$  et  $^{26}\text{Al}$  de la phase authigène du sédiment. Le signal en  $^{60}\text{Fe}$  et  $^{26}\text{Al}$  serait difficilement détectable à partir du sédiment totalement dissous, induisant alors des quantités de Fe et d'Al stables importantes issus de la phase alumino-silicatée, ce qui diluerait le signal, supposé

contenu uniquement dans la phase authigène. Les mesures SMA ont permis d'établir l'absence de signal en  $^{60}\text{Fe}$  sur la zone temporelle correspondant au signal observé dans la croûte Fe-Mn et jusqu'à 2.26 Myr, ainsi qu'en  $^{26}\text{Al}$  sur 2.6-3.2 Myr. En terme de perspectives, la zone temporelle d'intérêt sera étendue en fonction des résultats d'une nouvelle datation de la croûte ferromangésienne récemment effectuée par le groupe de Munich, ainsi qu'en tenant compte de la possibilité d'une mauvaise connaissance de la demi-vie du  $^{10}\text{Be}$ , mal connue à ~200 000 ans près actuellement.

### **Abbréviations utilisées**

$M_{\odot}$  : masse solaire

$Z_{\odot}$  : métallicité solaire

$T_c$  : Température au cœur de l'étoile

$T^n$  :  $\times 10^n$  K

Myr : millions d'années

pc : parsec

$K_s$ : produit de solubilité





## Bibliographie

- Anders E., Grevesse N., “ABUNDANCES OF THE ELEMENTS: METEORITIC AND SOLAR”, *Geochim. & Cosmochim. Acta*, **53**, 197 (1989)
- Arnould M.; Goriely S., “ASTROPHYSIQUE NUCLEAIRE, DU MICROCOSME NUCLEAIRE AU MACROCOSME ASTROPHYSIQUE”, *Ecole Joliot-Curie de Physique Nucléaire* (2000)
- Arnould M., Samyn M., “LA PHYSIQUE NUCLEAIRE EN ASTROPHYSIQUE”, *Ann. Phys. Fr.*, **26(5)** (2001)
- Benitez N., Maiz-Apellaniz J., Canelles M., “EVIDENCE FOR NEARBY SUPERNOVA EXPLOSIONS”, *Phys. Rev. Lett.*, **88(8)**, 081101 (2002)
- Bennett J.H., Manuel O.K., “ON IODINE ABUNDANCES IN DEEP-SEA SEDIMENTS”, *J. Geophys. Res.*, **73(6)**, 2302 (1968)
- Berghöfer T.W., Breitschwerdt D., “THE ORIGIN OF THE YOUNG STELLAR POPULATION IN THE SOLAR NEIGHBORHOOD — A LINK TO THE FORMATION OF THE LOCAL BUBBLE?”, *A&A*, **390**, 2399-306 (2002)
- Bethe H.A., “ENERGY PRODUCTION IN STARS”, *Phys. Rev.*, **55**, 434-456 (1939)
- Bethe H.A., “ENERGY PRODUCTION IN STARS”, *Science*, **161**, 541-547 (1968)
- Bibron R., Chesselet R., Crozaz G., Leger G., Mennessier J.P., Picciotto E., “EXTRA-TERRESTRIAL  $^{53}\text{Mn}$  IN ANTARCTIC ICE”, *Earth & Planet. Sci. Lett.*, **21(2)**, 109 (1974)
- Biddulph D., Beck J.W., Burr G.S., Donahue D.J., Taylor F.W., “MEASUREMENTS OF  $^{129}\text{I}$  IN CORAL SKELETONS FROM THE SOUTH PACIFIC OCEAN”, *10<sup>th</sup> International Conference on Accelerator Mass Spectrometry, Ocean Sciences* (2005)
- Blaauw A., “THE O ASSOCIATIONS IN THE SOLAR NEIGHBORHOOD”, *Ann. Rev. Astron. Astrophys.*, **2**, 213-246 (1964)
- Bourelès D., “ETUDE DE LA GÉOCHIMIE DE L'ISOTOPE COSMOGÉNIQUE  $^{10}\text{Be}$  ET DE SON ISOTOPE STABLE  $^9\text{Be}$  EN MILIEU OCÉANIQUE. APPLICATION À LA DATATION DES SÉDIMENTS MARINS”, *Thèse présentée à l'Université Paris XI, Orsay* (1988).
- Broecker, W.S., Peng, T.H., “TRACERS IN THE SEA”, *Eldigio Press, Palisades* (1982)
- Burbidge E.M., Burbidge G.R., Fowler W., Hoyle F., “SYNTHESIS OF THE ELEMENTS IN STARS”, *Rev. Mod. Phys.*, **29(4)**, 547 (1957)
- Cameron A.G.W., Cowan J., Truran J.W., “THE WAITING POINT APPROXIMATION IN R-PROCESS CALCULATIONS”, *Astroph. & Space Sci.*, **91**, 235 (1983)
- Cande S.C., Kent D.V., “REVISED CALIBRATION OF THE GEOMAGNETIC POLARITY TIMESCALE FOR THE LATE CRETACEOUS AND CENOZOIC”, *J. Geophys. Res.*, **100**, 6093–6095 (1995)
- Cannon A.J., Pickering E.C., “THE HENRY DRAPER CATALOGUE 0H, 1H, 2H, AND 3H”, *Annals of Harvard College Observatory*, **91**, 1-290 (1918)

- Channell J.E.T, Amigo A.E., Fronval T., Rack F., Lehman B., “MAGNETIC STRATIGRAPHY AT SITES 907 AND 985 IN THE NORWEGIAN-GREENLAND SEA AND A REVISION OF THE SITE 907 COMPOSITE SECTION”, *Proc. ODP Sci. Res.*, **162(9)** (1999)
- Chiosi C., Maeder A., “THE EVOLUTION OF MASSIVE STARS WITH MASS LOSS”, *Ann. Rev. Astron. Astrophys.*, **24**, 329 (1986)
- Cronan D.S., “DEEP-SEA NODULES: DISTRIBUTION AND GEOCHEMISTRY”, *Marine Manganese Deposits*, Ed. G.P. Glasby, 11 (1977)
- Cox D.P., Reynolds R.J., “THE LOCAL INTERSTELLAR MEDIUM”, *Ann. Rev. Astron. Astrophys.*, **25**, 303-344 (1987)
- Courtois B., “DECOUVERTE D’UNE SUBSTANCE NOUVELLE DANS L’VARECK”, *Ann. Chim. Phys.*, **88**, 304-310 (1813)
- de Zeeuw, “A HIPPARCOS CENSUS OF THE NEARBY OB ASSOCIATIONS”, *Astron. J.*, **117**, 354 (1999)
- Ellis J., Fields B.D., Schramm D.N., “GEOLOGICAL ISOTOPE ANOMALIES AS SIGNATURES OF NEARBY SUPERNOVAE”, *ApJ*, **470**, 1227 (1996)
- Fabryka-Martin J.T., “NATURAL IODINE-129 AS A GROUND-WATER TRACER”, *Master of Science Univ. of Arizona* (1984)
- Fabryka-Martin J.T., Bentley H., Elmore D., Airey P.L., “NATURAL IODINE-129 AS AN ENVIRONMENTAL TRACER”, *Geochim. & Cosmochim. Acta*, **49**, 337 (1985)
- Fehn U., Holdren G.R., Elmore D., Brunelle T., Teng R., Kubik P.W., “DETERMINATION OF NATURAL AND ANTHROPOGENIC <sup>129</sup>I IN MARINE SEDIMENTS”, *Geophys. Res. Lett.*, **13**, 137 (1986)
- Fehn U., Snyder G.T., Matsumoto R., Muramatsu Y., Tomaru H., “IODINE DATING OF PORE WATERS ASSOCIATED WITH GAS HYDRATES IN THE NANKAI AREA, JAPAN”, *Geology*, **31(6)**, 521 (2003)
- Feldman G.J., Cousins R.D., “UNIFIED APPROACH TO THE CLASSICAL STATISTICAL ANALYSIS OF SMALL SIGNALS”, *Phys. Rev. D*, **57(7)**, 3873 (1998)
- Fields B.D., Hochmuth K.A., Ellis J., “DEEP-OCEAN CRUSTS AS TELESCOPES: USING LIVE RADIOISOTOPES TO PROBE SUPERNOVA NUCLEOSYNTHESIS”, *ApJ*, **621(2)**, 902 (2005)
- Francois R., “THE INFLUENCE OF HUMIC SUBSTANCES ON THE GEOCHEMISTRY OF IODINE IN NEARSHORE AND HEMIPELAGIC MARINE SEDIMENTS”, *Geochim. & Cosmochim. Acta*, **51**, 2417 (1987)
- Friedrich G., Schmitz-Wiechowsky A., “MINERALOGY AND CHEMISTRY OF A FERROMANGANESE CRUST FROM A DEEP-SEA HILL, CENTRAL PACIFIC, “VALDIVIA” Cruise VA 13/2”, *Marine Geol.*, **37**, 71 (1980)
- Fuge R., “IODINE”, *Handbook of Geochemistry*, Ed. K.H. Wedepohl, **II(4)**, Chap. 53, (1974)

- Fuge R., Johnson C.C., "THE GEOCHEMISTRY OF IODINE – A REVIEW", *Env. Geochem. and Health*, **8(2)**, 31 (1986)
- Giraudeau J., Meyers P.A., Christensen B.A., "ACCUMULATION OF ORGANIC AND INORGANIC CARBON IN PLIOCÈNE-PLEISTOCENE SEDIMENTS ALONG THE SW AFRICAN MARGIN", *Marine Geol.*, **180**, 49 (1995)
- Glasby G.P., "THE MINERALOGY OF MANGANESE NODULES FROM A RANGE OF MARINE ENVIRONMENTS", *Marine Geol.*, **13**, 57 (1972)
- Goldberg E.D., "MARINE GEOCHEMISTRY, CHEMICAL SCAVENGERS OF THE SEA", *J. Geol.*, **62**, 249 (1954)
- Goldschmidt V.M., "GEOCHEMISTRY", Oxford University Press (1954)
- Goles G.G., Anders E., "ABUNDANCES OF IODINE TELLURIUM AND URANIUM IN METEORITES", *Geochim. & Cosmochim. Acta*, **26**, 723 (1962)
- Green D.A., Stephenson F.R., "THE HISTORICAL SUPERNOVAE (PUBLISHED IN SUPERNOVAE AND GAMMA RAY BURSTERS) ", Ed. Weiler K.W. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (2003)
- Grenier I.A., "GAMMA-RAY SOURCES AS RELICS OF RECENT SUPERNOVAE IN THE NEARBY GOULD BELT", *A&A*, **364**, L93 (2000)
- Haldimann M., Eastgate A., Zimmerli B., "IMPROVED MEASUREMENT OF IODINE IN FOOD SAMPLES USING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ISOTOPE DILUTION MASS SPECTROMETRY", *Analyst*, **125**, 1977 (2000)
- Hein J.R., Koschinsky A., Bau M., Manheim F.T., Kang J-K, Roberts L., "HANDBOOK OF MARINE MINERAL DEPOSITS", Ed. Cronan D.S., CRC Press, Boca Raton, Florida 239 (2000)
- Hilgen, "BREAKTHROUGH MADE IN DATING OF THE GEOLOGICAL RECORD", *EOS*, **78(28)** 288 (1997)
- Hou X., Dahlgard H., Rietz B., Jacobsen U., Nielsen S.P., Aarkrog A., "DETERMINATION OF CHEMICAL SPECIES OF IODINE IN SEAWATER BY RADIOCHEMICAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS COMBINED WITH ION-EXCHANGE PRESEPARATION", *Anal. Chem.*, **71**, 2745 (1999)
- Imamura M., Inoue T., Nishiizumi K., Tanaka S., *Proceedings of the 16th International Cosmic Ray Conference, Japan, Ed. S. Miyake* (1979)
- Jansen E., Raymo M.E., Blum P., et al., "CHAP.8 SITE 985", *Proc. ODP, Init. Reports*, **162**, 253-285 (1996)
- Kohman T.P. Edwards R.R., "IODINE-129 AS A GEOCHEMICAL AND ECOLOGICAL TRACER" REPORT NYO-3624-1, *Dept. of Chemistry, Carnegie Inst. of Technology*, 41 p. (1966)
- Knie K., Faestermann T., Korschinek G., "AMS AT THE MUNICH GAS-FILLED ANALYSING MAGNET SYSTEM GAMS", *Nucl. Instr. and Meth. B*, **123**, 128 (1997)

- Knie K., Faestermann T., Korschinek G., Rugel G., Rühm., Wallner C., “HIGH-SENSITIVITY AMS FOR HEAVY NUCLIDES AT THE MUNICH TANDEM ACCELERATOR”, *Nucl. Instr. and Meth. B*, **172**, 717 (2000)
- Knie K., Elhardt A., Faestermann T., Korschinek G., Lierse C., Rugel G., Stippschild A., “SEARCH FOR A=60 FRAGMENTS FROM NEUTRON-INDUCED FISSION WITH ACCELERATOR MASS SPECTROMETRY”, *Nucl. Phys. A*, **723**, 343 (2003)
- Knie K., Korschinek G., Faestermann T., Dorfi E.A., Rugel G., Wallner A., “<sup>60</sup>Fe ANOMALY IN A DEEP-SEA MANGANESE CRUST AND IMPLICATIONS FOR A NEARBY SUPERNOVA SOURCE”, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 171103 (2004)
- Kylin H., *Z. Physiol. Chem.*, **191**, 200 (1930)
- Limongi M., Chieffi A., “EVOLUTION, EXPLOSION, AND NUCLEOSYNTHESIS OF CORE-COLLAPSE SUPERNOVAE”, *ApJ*, **592**, 404 (2003)
- Limongi M., Chieffi A., “THE NUCLEOSYNTHESIS OF <sup>26</sup>Al AND <sup>60</sup>Fe IN SOLAR METALLICITY STARS EXTENDING IN MASS FROM 11 TO 120 M: THE HYDROSTATIC AND EXPLOSIVE CONTRIBUTIONS”, *submitted to ApJ*, *arXiv:astro-ph/0604297* (2006)
- Love S.G., Brownlee D.E., “A DIRECT MEASUREMENT OF THE TERRESTRIAL MASS ACCRETION RATE OF COSMIC DUST”, *Science*, **262**, 550 (1993)
- Luther III G.W., Campbell T., “IODINE SPECIATION IN THE WATER COLUMN OF THE BLACK SEA”, *Deep-Sea Res.*, **38 Suppl. 2**, S875 (1991)
- Lyle, M., Dymond, J. & Heath, G. R., “SEA COPPER-NICKEL ENRICHED FERROMANGANESE NODULES AND ASSOCIATED CRUSTS FROM THE BAUER BASIN, NORTHWEST NAZCA PLATE” *Earth Planet. Sci. Lett.*, **35**, 55 (1977).
- Maiz-Apellaniz J., “THE ORIGIN OF THE LOCAL BUBBLE”, *ApJ*, **560**, L83-L86 (2001)
- Marchig V., Gunlach H., “SEPARATION OF IRON FROM MANGANESE AND GROWTH OF MANGANESE NODULES AS A CONSEQUENCE OF DIAGENETIC AGEING OF RADIOLARIANS”, *Marine Geol.*, **40**, M35 (1981)
- Martin F-X., “MESURE D’<sup>127</sup>I PAR ICP-MS ET COLORIMETRIE, ET D’<sup>129</sup>I PAR LA TECHNIQUE DE SPECTROMETRIE DE MASSE PAR ACCELERATEUR (SMA), EN VUE DE LA DETERMINATION DES RAPPORTS <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I DANS L’EAU DE MER, LES ALGUES ET LES SEDIMENTS”, *Mémoire de fin d’études, diplôme d’ingénieur CNAM* (1998)
- Mercier F., Moulin V., Guittet M.J., Barré N., Toulhoat N., Gautier-Soyer M., Toulhoat P., “APPLICATIONS OF NAA, PIXE AND XPS FOR THE QUANTIFICATION AND CHARACTERIZATION OF THE HUMIC SUBSTANCES/IODINE ASSOCIATION”, *Radiochim. Acta*, **88(9-11)**, 779 (2000)
- Michel A., Villemant B., “DETERMINATION OF HALOGENS (F, Cl, Br, I), SULFUR AND WATER IN SEVENTEEN GEOLOGICAL REFERENCE MATERIALS”, *Geostandards Newslett.*, **27(2)**, 163 (2003)
- Michel R., Klipsch K., Ernst T., Gorny M., Jakob D., Vahlbruch J., Synal H., Schnabel C., “I-129 AND I-127 IN NORTHERN GERMANY”, *Goldschmidt Conference* (2005)

- Middleton R., "A VERSATILE HIGH INTENSITY NEGATIVE ION SOURCE", *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.*, **214**, 139 (1983)
- Miyake Y., Tsunogai S., "EVAPORATION OF IODINE FROM THE OCEAN", *J. Geophys. Res.*, **68(13)**, 3989 (1963)
- Monaghan M.C., Krishnaswami S., Turekian K.K., "THE GLOBAL-AVERAGE PRODUCTION RATE OF BE-10", *Earth planet. Sci. Lett.*, **76(3-4)**, 279 (1986)
- Moran J.E., Fehn U., Teng R.T.D., "VARIATIONS IN  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  RATIOS IN MARINE SEDIMENTS: EVIDENCE FOR A FOSSILE ORGANIC COMONENT", *Chem. Geol.*, **152**, 193 (1998)
- Morgan W.W., Keenan P.C., Kellman E., "STELLAR SPECTRA. (SCIENTIFIC BOOKS: AN ATLAS OF STELLAR SPECTRA WITH AN OUTLINE OF SPECTRAL CLASSIFICATION) ", *Science, New Series*, **97(2528)**, 536-537 (1943)
- Muramatsu Y., Ohmomo Y., Christoffers D., "NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF IODINE-129 AND IODINE-127 IN ENVIRONMENTAL SAMPLES", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **83(2)**, 353 (1984)
- Muramatsu Y., Wedepohl H.K., "THE DISTRIBUTION OF IODINE IN THE EARTH'S CRUST", *Chem. Geol.*, **147**, 201 (1998)
- Murray J., "PRELIMINARY REPORT ON SPECIMENS OF THE SEA BOTTOM OBTAINED IN SOUNDINGS, DREDGINGS, AND TRAWLINGS OF H.M.S.", *Proceedings of the Royal Society*, **24**, 471 (1876)
- Paetsch H., Stoffers P., "RADIONUCLIDES IN SEDIMENT CORE GIK23059-2", *PANGAEA*, doi:10.1594/PANGAEA.107734 (2003)
- Pavlova G.A., Shishkina O.V., "ACCUMULATION OF IODINE IN INTERSTITIAL WATER DURING METAMORPHISM IN RELATION TO THE IODINE DISTRIBUTION IN PACIFIC SEDIMENTS", *Geochem. Int.*, **10**, 804 (1973)
- Pedersen T.F., Price N.B., "THE GEOCHEMISTRY OF IODINE AND BROMINE IN SEDIMENTS OF THE PANAMA BASIN", *J. Marine Res.*, **38**, 397 (1980)
- Pillans B., Chappell, Naish T.R., "A REVIEW OF THE MILANKOVITCH CLIMATE BEAT TEMPLATE FOR PLIO-PLEISTOCENE SEA-LEVEL CHANGES AND SEQUENCE STRATIGRAPHY", *Sedimentary Geol.*, **122**, 5 (1998)
- Pinsonneault M., "MIXING IN STARS", *Ann. Rev. Astron. Astrophys.*, **35**, 557 (1997)
- Pourbaix M., "ATLAS D'EQUILIBRES ELECTROCHIMIQUES", Paris, Gauthiers-Villars (1963)
- Price N.B., Calvert S.E., "THE GEOCHEMISTRY OF IODINE IN OXIDISED AND REDUCED RECENT MARINE SEDIMENTS", *Geochim. & Cosmochim. Acta*, **37**, 2149 (1973)
- Raisbeck G.M., Yiou F., Klein J., Middleton R., "ACCELERATOR MASS SPECTROMETRY MEASUREMENT OF COSMOGENIC AL-26 IN TERRESTRIAL AND EXTRATERRESTRIAL MATTER", *Nature*, **301**, 690 (1983)

- Raisbeck G.M., Yiou F., Klein J., Middleton R., Yamakoshi Y., Brownlee D.E., “ $^{26}\text{Al}$  AND  $^{10}\text{Be}$  IN DEEP SEA STONY SPHERULES; EVIDENCE FOR SMALL PARENT BODIES”, *Lunar and Planet. Sci. XIV*, 622 (1983)
- Raisbeck G.M., Yiou F., Bourlès D., Lestringuez J., Deboffe D., “MEASUREMENTS OF  $^{10}\text{Be}$  AND  $^{26}\text{Al}$  WITH A TANDETRON AMS FACILITY”, *Nucl. Instr. and Meth. B*, **29**, 22 (1987)
- Raisbeck G.M., Yiou F., “ $^{129}\text{I}$  IN THE OCEANS: ORIGINS AND APPLICATIONS”, *The Science of the Total Environment*, **237/238**, 31 (1999)
- Raisbeck G.M., Yiou F., Eymas C., Lestringuez J., “THE NEW HEAVY ION LINE AT THE GIF-SUR-YVETTE AMS FACILITY”, *Nucl. Instr. and Meth. B*, **172(1-4)**, 170 (2000)
- Rauscher T., Heger A., Hoffman R.D., Woosley S.E., “NUCLEOSYNTHESIS IN MASSIVE STARS WITH IMPROVED NUCLEAR AND STELLAR PHYSICS”, *ApJ*, **576** 323 (2002)
- Rolfs C.E., Rodney W.S., “CAULDRONS IN THE COSMOS”, *Ed. Schramm D.N.*, The University of Chicago Press (1988)
- Segl M., Mangini A., Bonani G., Hofmann H.J., Nessi M., Sutter M., Wölfli W., Friedrich G., Plüger W.L., Wiechowski A., Beer J.M., “ $^{10}\text{Be}$  DATING OF A MANGANESE CRUST FROM CENTRAL NORTH PACIFIC AND IMPLICATIONS FOR OCEAN PALEOCIRCULATION ”, *Nature*, **309**, 540 (1984)
- Sfeir D.M., Lallement R., Crifo F., Welsh B.Y., “MAPPING THE CONTOURS OF THE LOCAL BUBBLE: PRELIMINARY RESULTS”, *A&A*, **346**, 785-797 (1999)
- Sharma P., Klein J., Middleton R., Church T.M., “ $^{26}\text{Al}$  AND  $^{10}\text{Be}$  IN AUTHIGENIC MARINE MINERALS”, *Nucl. Instr. and Meth. B*, **29**, 335 (1987)
- Sharma P., Middleton R., “RADIOGENIC PRODUCTION OF  $^{10}\text{Be}$  AND  $^{26}\text{Al}$  IN URANIUM AND THORIUM ORES: IMPLICATIONS FOR STUDYING TERRESTRIAL SAMPLES CONTAINING LOW LEVELS OF  $^{10}\text{Be}$  AND  $^{26}\text{Al}$ ”, *Geochim. & Cosmochim. Acta*, **53(3)**, 709 (1989)
- Shaw T.I., “THE MECHANISM OF IODINE ACCUMULATION BY THE BROWN SEA WEED *LAMINARIA DIGITATA*”, *Roy. Soc. London, Proc.*, **B150**, 356 (1959)
- Shishkina O.V., Pavlova G.A., “IODINE DISTRIBUTION IN MARINE AND OCEANIC BOTTOM MUDS AND THEIR PORE FLUIDS”, *Geochem. Int.*, **2**, 559 (1965)
- Sillén L.G., “THE PHYSICAL CHEMISTRY OF SEA WATER”, *Oceanography*, Ed. Sears, publ. n° 67, 549 (1961)
- Singer B.S., Brown L.L., Rabassa J.O., Guillou H., “ $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  CHRONOLOGY OF LATE PLIOCENE AND EARLY PLEISTOCENE GEOMAGNETIC AND GLACIAL EVENTS IN SOUTHERN ARGENTINA. TIMESCALES OF THE PALEOMAGNETIC FIELD”, *AGU Mon.* **145**, 175 (2004)
- Smith R.K., Cox D.P., “Multiple Supernova Remnant Models of the Local Bubble and the Soft X-Ray Background”, *ApJS*, **134**, 283-309 (2001)
- Tammann G.A., Löffler W., Schröder A., “THE GALACTIC SUPERNOVA RATE”, *ApJS*, **92**, 487-493 (1994)

- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., "SEQUENTIAL EXTRACTION PROCEDURE FOR THE SPECIATION OF PARTICULATE TRACE METALS", *Anal. Chem.*, **51 (7)**, 844-851 (1979)
- Ticknor, K.V., Cho Y.H., "INTERACTION OF IODIDE AND IODATE WITH GRANITIC FRACTURE FILLING MINERALS", *J. Radioanal. Nuclear Chem.*, **140**, 75-90 (1990)
- Timmes F.X., Woosley S.E., Hartmann D.H., Hoffman R.D., Weaver T.A., <sup>26</sup>Al and <sup>60</sup>Fe from Supernova Explosions", *ApJ*, **449**, 204 (1995)
- Tsunogai S., Sase T., "FORMATION OF IODIDE-IODINE IN THE OCEAN", *Deep-Sea Res.*, **16**, 489 (1969)
- Ullman W.J., Aller R.C., "DISSOLVED IODINE FLUX FROM ESTUARINE SEDIMENTS AND IMPLICATIONS FOR THE ENRICHMENT OF IODINE AT THE SEDIMENT WATER INTERFACE", *Geochim. & Cosmochim. Acta*, **44**, 1177 (1980)
- Ullman W.J., Aller R.C., "THE GEOCHEMISTRY OF IODINE IN NEAR-SHORE CARBONATE SEDIMENTS", *Geochim. & Cosmochim. Acta*, **49**, 967 (1985)
- Vanhoe H., Van Allemeersch F., Versieck J., Dams R., "EFFECT OF SOLVENT TYPE ON THE DETERMINATION OF TOTAL IODINE IN MILK POWDER AND HUMAN SERUM BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY", *Analyst*, **118**, 1015-1019 (1993)
- Vinogradov A.P., "THE ELEMENTARY CHEMICAL COMPOSITION OF MARINE ORGANISMS", Ed. Sears Foundation for Marine Research, Yale University, 647 p. (1953)
- Weaver T.A., Wilson J.R., and Bowers R.L., "ENERGY AND TECHNOLOGY REVIEW", Lawrence Livermore Laboratory (1980)
- Wong G.T.F., Brewer P., "THE MARINE CHEMISTRY OF IODINE IN ANOXIC BASINS", *Geochim. & Cosmochim. Acta*, **41**, 151 (1977)
- Wong G.T.F., "THE MARINE GEOCHEMISTRY OF IODINE", *Aquatic Science*, **4(1)**, 45 (1991)
- Wong G.T.F., Cheng X-H, "DISSOLVED ORGANIC IODINE IN MARINE WATERS: DETERMINATION, OCCURRENCE AND ANALYTICAL IMPLICATIONS", *Marine Chem.*, **59**, 271 (1998)
- Woosley S.E., Weaver T.A., "THE EVOLUTION AND EXPLOSION OF MASSIVE STARS. II. EXPLOSIVE HYDRODYNAMICS AND NUCLEOSYNTHESIS", *ApJS*, **101**, 181 (1995)
- Yiou F., Diel K., Martin F-X., Raisbeck G.M., "PREPARATION OF MICROGRAM QUANTITIES OF CARRIER-FREE IODINE FOR AMS ANALYSIS", *Nucl. Instr. and Meth. B*, **172(1-4)**, 395 (2000)
- Zhou Z., "EVALUATION DES REJETS MARINS D'IODE-129 PAR LES USINES DE RETRAITEMENT DE LA HAGUE (FRANCE) ET SELLAFIELD (UK) EN VUE DE LEUR UTILISATION COMME TRACEUR OCÉANOGRAPHIQUE", *Thèse présentée à l'Université Paris XI, Orsay* (1995).





## *Annexe 1*

*Chemical procedure for extracting  $^{129}\text{I}$ ,  $^{60}\text{Fe}$  and  $^{26}\text{Al}$  from marine sediments;  
prospects for detection of a ~2.8 My old supernova*

# Chemical procedure for extracting $^{129}\text{I}$ , $^{60}\text{Fe}$ and $^{26}\text{Al}$ from marine sediments; prospects for detection of a ~2.8 My old supernova

*Submitted to NIMB (AMS10)*

Caroline Fitoussi and Grant M. Raisbeck

*Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (CSNSM) IN2P3/CNRS, Campus d'Orsay, Bât 108, 91405 Orsay, France*

email: caroline.fitoussi@erdw.ethz.ch

tel: +41 (0) 44-632-7713, fax: +41 (0) 44-632-1827

## Abstract

For the past three years, we have been developing a procedure to measure carrier free  $^{129}\text{I}/\text{I}$  in gram size quantities of marine sediments containing microgram quantities of iodine. Potential applications involve dating of old ( $>10$  My) sediments and the detection of  $^{129}\text{I}$  ( $t_{1/2} = 15.7$  My) from a purported supernova (SN) explosion ~2.8 million years ago, that has been inferred from a  $^{60}\text{Fe}$  ( $t_{1/2} = 1.5$  My) signal in a deep-sea ferromanganese crust [1]. The procedure consists in washing the sediment with a  $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}.\text{HOAc}$  mixture, extraction of iodine from the organic phase with TMAH, separation and purification using anion-exchange chromatography, and coprecipitation as  $\text{AgI}.\text{Ag}_2\text{O}$ . We realized the washing step, which extracts authigenic iron and aluminum, could also be used to measure  $^{60}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$  and  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  in this phase of the same sediment sample. We outline here the chemical procedures developed, and briefly comment on their possible application to the supernova problem. We also point out a large discrepancy between the theoretically calculated  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ratio in pre-anthropogenic marine sediments, and that derived from experimental measurements.

**Keywords:** radiochemical separation - accelerator mass spectrometry - supernova nucleosynthesis

**PACS numbers:** 91.67.Ty, 92.20.Td, 26.30+k

## 1. Introduction

A type II supernova (SN II) explosion occurring near the solar system might deposit on the Earth radionuclides characteristic of such an event [2]. These nuclides are those contained in the ejecta, including pre-supernova and post-explosion processes. The yields of nucleosynthetic processes in massive stars are estimated by astrophysical models [3-5]. Other nuclides indirectly produced might also be observed as a signature of the explosion. SN II explosions produce shock waves which sweep up material in their path while propagating through the interstellar medium (ISM). The shock wave is also thought to be the site of the

acceleration of galactic cosmic rays (GCR) by a first-order Fermi mechanism [6]. Ellis et al. [2] mention the possibility that some of these cosmic rays may remain concentrated in the vicinity of the shock during the process of acceleration, thus possibly leading to a simultaneous GCR enhancement. However, they also emphasize that outside the shock wave, GCR travel a few orders of magnitude faster than the shock wave. Thus enrichments of atmospheric GCR spallation products such as  $^{10}\text{Be}$  might be observed either ahead of signals from the shock or simultaneously with the direct products of the SN.

Based on the observation of an  $^{60}\text{Fe}$  signal in a ferromanganese crust, it has been proposed that a SN exploded  $\sim 2.8$  My ago near the solar system [1]. If so, there should be evidence of other SN products arriving at the Earth at the same time. As a result, we have been interested in searching for radionuclide anomalies in marine sediments. Since marine sediments accumulate more rapidly and by a better understood process than Fe-Mn crusts, finding and quantifying a signal in deep sea sediments would provide additional constraints on (i) the date of the SN event; (ii) the time that the SN debris took to deposit in the solar system; (iii) the derived  $^{60}\text{Fe}$  and other nuclide fluxes from the SN. In order to be useful for such an application, these radioisotopes must be long-lived in order for a measurable signal to be present, and must be produced significantly so as to be above AMS sensitivity, and distinguishable from natural terrestrial background levels. In this paper, we focus on searching for potential signals of  $^{129}\text{I}$ ,  $^{60}\text{Fe}$  and  $^{26}\text{Al}$  ( $t_{1/2} = 0.716$  My). Measuring  $^{129}\text{I}$  in the search for the SN signature is particularly interesting as it is a pure r-process (“rapid neutron capture”) nuclide [7].  $^{244}\text{Pu}$ , another pure r-process nuclide that we can now measure at our AMS facility [8], has the advantage of having no terrestrial production or background levels; however, the theoretical SN production yield of  $^{244}\text{Pu}$  is 2 orders of magnitude less than that of  $^{129}\text{I}$  [2].

A few studies of pre-anthropogenic  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ratios in marine sediments have been carried out in the past [9-10]. These studies either used large quantities of sediments or added an  $^{127}\text{I}$  carrier so that iodine could eventually be precipitated as  $\text{AgI}$ . As we wish to study gram quantities of sediments that are a few million years old, we must optimize a process to extract and purify microgram quantities of iodine. We thus had to develop a high yield, carrier-free technique. As part of this work, we also tested methods of pre-cleaning the sediments to remove anthropogenic and/or labile iodine.

For  $^{60}\text{Fe}$  and  $^{26}\text{Al}$ , the main analytical challenge is to isolate the small quantities of these nuclides expected from a SN, relative to the large quantities of their corresponding stable isotopes in marine sediment. For this reason, and since the  $^{60}\text{Fe}$  signal obtained by Knie et al.

was found in an authigenic Fe-Mn crust [1], we designed a procedure that leaches the authigenic phase of the sediment without dissolving it completely, so as to minimize dilution of the SN signal by other phases, particularly the aluminosilicate phase which contains most of the stable Fe and Al of the sediment.

Fortuitously, the most efficient cleaning procedures among those tested for removal of contaminant  $^{129}\text{I}$ , also allows the simultaneous isolation of authigenic  $^{60}\text{Fe}$  and  $^{26}\text{Al}$ , thus potentially permitting the AMS measurement of all 3 isotopes extracted from the same sediment sample.

## 2. Chemistry

### 2.1. Iodine

Iodine is well known to be associated with organic matter in sediments [11].  $^{129}\text{I}$  ( $t_{1/2} = 15.7$  My) is the only long-lived radioisotope of iodine. In addition to SN production, it is produced (i) naturally in the atmosphere by GCR spallation on Xe isotopes and by spontaneous fission of  $^{238}\text{U}$  in geological media; (ii) anthropogenically during nuclear weapons testing and operation of nuclear reprocessing plants such as those at La Hague in France and Sellafield in the UK. Thus, successful detection of a SN signal requires (i) that the signal be greater than the “natural” level observed in marine sediments ( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 1.5 \times 10^{-12}$  [10]), and (ii) that the microgram quantities of iodine that are present in a few grams of old marine sediment can be successfully extracted, purified, and concentrated in a solid form (as required for an AMS analysis), without introducing unacceptable levels of anthropogenic contamination.

We first experimented with a procedure developed in our laboratory [12], which involves adsorption of microgram quantities of iodine in the form of  $\text{I}_2$  on Ag powder. The Eh-pH diagram of iodine [13] shows that, to be in the  $\text{I}_2$  form, the iodine must be in an acidic and oxidizing medium in the last extraction step. This technique was initially developed for seawater samples in support of oceanography studies. For sediments however, an additional first step must be added to extract iodine from the organic matter with which most of it is associated. We chose to extract iodine from the sediments by using Tetramethylammonium Hydroxide (TMAH), which attacks the organic phase of the sediments. We preferred this method to alkaline fusion [14] or nitric acid methods [9], neither being specific for attacking organic matter only, and thus release significant quantities of inorganic components from the sediments, which hinders the subsequent purification steps. Extracting iodine only from the

organic phase may also be an advantage for isolating it from other phases such as a resistant “fossil” fraction [10]. We also tried extraction of iodine by pyrohydrolysis, which is very efficient and specific for extracting halides [15]. Unfortunately, when carried out in air, this method introduced unacceptable amounts of anthropogenic  $^{129}\text{I}$  contamination. Therefore, TMAH seemed to be the best candidate. The attack with the TMAH solution leads to a black solution which we think to be organic matter “by-products” such as humic acids. In order to adsorb iodine onto Ag powder, either directly or following a classical  $\text{CCl}_4$  extraction (eg [14]), the solution needs to be acidic in order to form the  $\text{I}_2$  species [13]. When we acidified our solution, we observed that the organic by-products precipitate at  $\text{pH}\sim 6.5$  (the exact value depends on the organic matter content). Meanwhile, we observed a loss of iodine probably due to coprecipitation of a significant amount of the remineralized iodine.

We have therefore developed a purification technique using an anion-exchange column, which avoids the necessity to be in an acidic medium while efficiently getting rid of matrix interferences and using much less toxic chemicals than  $\text{CCl}_4$ . We also tested a new method to maximize the yield of microgram quantities of iodine by coprecipitating it as AgI with  $\text{Ag}_2\text{O}$ . We carried out blank tests with  $^{127}\text{I}$  to compare the efficiency of direct adsorption onto Ag to coprecipitation of AgI with  $\text{Ag}_2\text{O}$ ; the coprecipitation method gave much larger  $^{127}\text{I}$  currents from the AMS ion source.

As for  $^{129}\text{I}$ , we faced two potential sources of anthropogenic contamination: (i) that introduced from the air during sample treatment, and (ii) that introduced to or otherwise present in the sediments themselves (during collection or storage). We performed two sets of experiments to evaluate the contributions from these two different sources of contamination.

The sediment used for testing was a “recent” sediment (pre-anthropogenic but with negligible time to decay,  $\sim 100,000$  years old), rich in iodine ( $\sim 150$  ppm). To estimate the contamination introduced during sample processing (expected due to releases from La Hague, not far from our lab), we compared the procedure carried out in air and in a glove box under an Ar atmosphere. In both cases, 250 mg of dry sediment was processed through the whole chemical procedure, including the pre-cleaning step (described below). A ratio  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  of  $1.2\pm 0.1 \times 10^{-11}$  was measured when the procedure was carried out in the air, whereas it was  $3.4\pm 0.3 \times 10^{-12}$  when carried out in the glove box. Therefore, the analytical results clearly show that some contamination was avoided by working in the glove box. However, as seen in Table 1, the measured ratio of unwashed sediments shows that there is an additional contamination associated with the sediment itself since, even while working in the glove box,  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}_{\text{unwashed sediment}} = 6.7\pm 0.7 \times 10^{-11}$ , which is much higher than  $1.5 \times 10^{-12}$ , the accepted pre-anthropogenic

ratio [10]. We thought the sediment itself could be originally contaminated either from collection or storage. Considering that anthropogenic iodine might be associated with the sediment in a more labile way than it is with organic matter (expected to be a covalent binding [16]), we first tried washing the sediment with ultra-pure water (UPW) which was used by Fehn [9] to clean sediments. This failed to completely remove the contamination from our sediments. We then tried to clean the sediment by leaching the Fe-Mn oxy-hydroxides phase, which should not attack the organic matter phase [17]. This method removed contamination significantly, as shown in Table 1. The chemistry and the sediment used to compare the cleaning procedures were the same. Reagent blanks for 10  $\mu\text{g}$  and 50  $\mu\text{g}$ , corresponding to the whole chemical procedure have been measured, giving  $5.2 \pm 0.5 \times 10^{-12}$  and  $1.4 \pm 0.1 \times 10^{-12}$ , respectively. Therefore, we still have to improve the reagent blank or use a larger quantity of iodine to be able to perform measurements in the pre-anthropogenic range.

## 2.2. Fe and Al

Fe-Mn crusts are generally defined as authigenic objects, that is which grow by precipitating at their surface soluble species out of the ocean. They grow quite slowly, typically a few mm/My [18]. One of the difficulties to measure an  $^{60}\text{Fe}$  or  $^{26}\text{Al}$  signal in dissolved marine sediments comes from the contribution of insoluble stable iron and aluminum in the sediment. If  $^{60}\text{Fe}$  and  $^{26}\text{Al}$  exist in the authigenic phase, the stable Fe and Al from the insoluble contribution will “dilute” the signals. They will thus be more difficult to measure, as the expected ratios for the anomalies will be smaller. Therefore, we decided to apply a sequential extraction to the sediment to analyze  $^{60}\text{Fe}$  and  $^{26}\text{Al}$  only in the authigenic phase, using a similar procedure to that previously used in our laboratory for isolating authigenic Be [19].  $^{60}\text{Fe}$  and  $^{26}\text{Al}$  signals from a sediment could give some clue about the  $^{60}\text{Fe}/^{26}\text{Al}$  production ratio in SN, as these two nuclides are generally thought to be produced by similar processes in SN II [20].

## 3. Experimental procedure

The main steps of the procedure are schematically illustrated in Fig. 1, for 1 g of dry sediment. The sediment is leached with 0.04M  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  in HOAc (25% V/V) for 6 hours, with agitation, in a water bath at 100°C [17]. After centrifugation, the reddish solution is separated, evaporated to dryness, and then dissolved in 10M HCl. The solution is again centrifuged to remove remaining sediment particles. To separate Fe from Ni (as  $^{60}\text{Ni}$  is the isobar of  $^{60}\text{Fe}$  which interferes with the AMS measurement) and Al, an anion exchange step is

applied, adapted from that described in [21], using a BioRad AG1X8, 20 cm high column, 1 cm diameter, 100-200 mesh, Cl<sup>-</sup> form. The resin is first rinsed with 60 mL of UPW and conditioned with 20 mL of 10M HCl. The solution is introduced in the column. The elution of the solution followed by 25 mL of 10M HCl are collected together and labeled “cation fraction” (for Al). Mn is then eluted with 40 mL of 7.1M HCl and reserved to allow the option of measuring <sup>53</sup>Mn in the future. Finally, 50 mL of UPW are used to elute iron. Fe is precipitated as iron hydroxide with ammonia, as Fe does not need a very high pH to precipitate while Ni forms a complex [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> in this medium. The precipitate is redissolved in HCl for purification and reprecipitated with NH<sub>3(aq)</sub>. The precipitate is centrifuged and rinsed three times with UPW and dried in a porcelain crucible at 80°C. In the framework of a collaboration, <sup>60</sup>Fe will be measured at the AMS facility at Garching, Munich [22].

The “cation fraction” is evaporated to a few mL of solution to avoid precipitation of NH<sub>4</sub>Cl in the next step. Al is precipitated with NH<sub>3(aq)</sub>, centrifuged and rinsed three times with UPW with NH<sub>3(aq)</sub> so that pH = 8. Al(OH)<sub>3</sub> is dried in a quartz crucible and ignited to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 900°C for 45 minutes. If we want to measure <sup>10</sup>Be in the authigenic phase of the sediment, 250 µg of <sup>9</sup>Be carrier are added to the leachate in the first step, and an additional step is included to separate Be from Al, using a BioRad cation-exchange column (AG 50W-X8 Prefilled 2 mL resin, H<sup>+</sup> form, 100-200 mesh). Be is eluted with 25 mL of 1M HCl and Al is eluted with the next 20 mL of 6M HCl. Al and Be are separately precipitated with NH<sub>3(aq)</sub>, centrifuged and rinsed three times with UPW with NH<sub>3(aq)</sub> so that pH = 8. Al(OH)<sub>3</sub> and Be(OH)<sub>2</sub> are dried in quartz crucibles and ignited to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BeO at 900°C for 45 minutes. <sup>26</sup>Al and <sup>10</sup>Be will be measured at the AMS facility of Gif-sur-Yvette, France [23].

The leached sediment is centrifuged and rinsed with UPW twice. The organic matter is attacked with 10 mL of TMAH (25%), with agitation, in a water bath at 100°C, for 2 hours. After centrifugation, the black solution (the colour can be lighter depending on the organic matter content of the sediment) is collected. The pH is decreased to ~7 with a few mL of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%) to have a pH suitable for the subsequent ion-exchange step. Ortho-phosphoric acid is used to maintain iodine in the iodide form, which does not occur with an oxidizing acid such as HNO<sub>3</sub>. The column used is a BioRad AG1X8, 5 cm high, 1 cm diameter, 100-200 mesh, Cl form. It is first converted to NO<sub>3</sub><sup>-</sup> form by adding 50 mL 1M KNO<sub>3</sub>. Then, it is conditioned with 10 mL 2M KNO<sub>3</sub>. The solution is loaded on to the column. Organic matter by-products and H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ions are eluted with 50 mL 0.5M KNO<sub>3</sub>. I<sup>-</sup> is eluted with 50 mL 2M KNO<sub>3</sub>. To get a pH>11, 150 µL 5M NaOH are added. Finally, iodine is coprecipitated as AgI-



Ag<sub>2</sub>O by adding 200  $\mu$ L of 0.1M AgNO<sub>3</sub>. The coprecipitate is centrifuged and rinsed three times with UPW, dried in a porcelain crucible at  $\sim$ 170°C. <sup>129</sup>I is measured at the AMS facility of Gif-sur-Yvette, France [23].

#### 4. Application to the detection of SN ejecta on the Earth

##### 4.1. <sup>129</sup>I

The application we will discuss further below is that of the signature of a supernova explosion. If the <sup>129</sup>I contamination introduced during sample processing is low enough and the contamination of the sediments themselves can be sufficiently removed by leaching, the chemical procedure described above should also be applicable for a new method of dating old sediments (>10 My).

Finding and quantifying <sup>129</sup>I from a SN would be evidence for the r-process (rapid neutron capture) in SN II explosions [7] and provide constraints for the calculation of <sup>129</sup>I produced in SN II explosions. We calculated the expected deposition of <sup>129</sup>I for a SN II explosion using the <sup>60</sup>Fe fluence estimated by Knie et al. [1] ( $2 \times 10^9$  atoms of <sup>60</sup>Fe/cm<sup>2</sup> in the local interstellar medium) multiplied by the SN-produced atomic ratio of <sup>129</sup>I/<sup>60</sup>Fe = 0.1 estimated by S. Goriely [24]. We assumed deposition of the calculated SN <sup>129</sup>I fluence on the Earth in a time short ( $\sim$ 10,000 years [25]) compared to the residence time of iodine in the ocean of  $\sim$ 100,000 years (the literature gives numbers from 40,000 [26] to 340,000 years [27]). We then assumed that the concentration of the SN-produced <sup>129</sup>I atoms in the ocean (and thus in marine sediments) would decrease exponentially with time with an effective half-life corresponding to the residence time of iodine in the ocean of  $\sim$ 100,000 years. In Figure 2, we present the expected result for three different estimated pre-anthropogenic <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I backgrounds. The two lowest ones are from theoretical models of <sup>129</sup>I production and terrestrial iodine cycling. The highest one is from measured <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I ratios in pre-anthropogenic sediments [10].

In trying to estimate the <sup>129</sup>I background signal, we discovered an apparent discrepancy that does not seem to have been discussed in the published literature. Because the iodine residence time in the ocean is much smaller than its radioactive half-life, the steady state inventory of <sup>129</sup>I in the ocean can be approximated as  $^{129}\text{I}_{\text{inventory}} = ^{129}\text{I}_{\text{input to the ocean}} \times ^{129}\text{I}_{\text{residence time}}$ . Fabryka-Martin [26] has presented a box model for the geochemical cycle of iodine in which the natural production of <sup>129</sup>I is estimated. In this model, the atmospheric <sup>129</sup>I flux = 4.69 at/cm<sup>2</sup>/yr, and the lithospheric <sup>129</sup>I flux = 5.74 at/cm<sup>2</sup>/yr, the latter including release to the hydrosphere through rock weathering and volcanic emissions. Similarly, Ellis et al. [2] give a

“cosmogenic” background = 1.6 at/cm<sup>2</sup>/yr and a “fission” background = 1.1 at/cm<sup>2</sup>/yr. Using these values, an ocean  $^{127}\text{I}_{\text{inventory}} = 1.1 \times 10^{20}$  at/cm<sup>2</sup>, and an ocean residence time of 100,000 years, we calculated  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 2.45 \times 10^{-15}$  and  $9.48 \times 10^{-15}$  for the  $^{129}\text{I}$  production estimates of Ellis et al. [2] and Fabryka-Martin [26], respectively. The latter value is different from the ratio given in [28] for the background (that is, the expected pre-anthropogenic ratio) because we calculated the steady state ratio differently. In calculating the pre-anthropogenic  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  value for the ocean [26], Fabryka-Martin apparently considered only radioactive decay of  $^{129}\text{I}$ , and not removal by sedimentation processes. In fact, if the estimates of iodine residence time are correct, it is the latter processes which dominate iodine removal from the ocean. This leads to a much lower steady state concentration of  $^{129}\text{I}$ , and thus a lower ratio  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ratio. The calculated ratios for the expected marine sediment backgrounds (i.e.  $2.45 \times 10^{-15}$  and  $9.48 \times 10^{-15}$ ) are thus different from the experimental measurements (i.e.  $1.5 \times 10^{-12}$ ) by at least two orders of magnitude (Figure 2). We see three possible explanations for this discrepancy: (i) the residence time of iodine in the ocean is much longer than the estimations which have been made so far; (ii) the theoretical calculations underestimate  $^{129}\text{I}$  production yields or release rates, or (iii) the experimental measurements in marine sediments overestimated the pre-anthropogenic value, e.g. due to the unrecognized presence of contamination with anthropogenic  $^{129}\text{I}$ .

#### 4.2. $^{60}\text{Fe}$ and $^{26}\text{Al}$

In Figure 3 and 4, we present the expected  $^{60}\text{Fe}$  and  $^{26}\text{Al}$  SN signals in marine sediments and the associated backgrounds. These isotopes are of interest to corroborate the interpretation of the explosion of the supernova in a dated sediment, and provide constraints for the calculation of the relative production of  $^{60}\text{Fe}$  and  $^{26}\text{Al}$  nuclides in SN II explosions.  $^{60}\text{Fe}$  and  $^{26}\text{Al}$  SN signals were calculated using the  $^{60}\text{Fe}$  fluence of Knie [1], and assuming a sediment with  $[\text{Fe}]_{\text{authigenic}} = 0.2\%$  wt and  $[\text{Al}]_{\text{authigenic}} = 0.1\%$  wt, respectively, with a sedimentation rate of 1 cm/ky and an in situ density of 1.5 g/cm<sup>3</sup>. We took  $^{26}\text{Al}/^{60}\text{Fe}$  from Woosley et al. 1995 [3] and Limongi et al. 2003 [5] for a 20 solar masses star.  $^{26}\text{Al}/^{60}\text{Fe}$  from Rauscher et al. 2002 [4] was taken for a 19 solar masses star, which better compares with [3] and [5] in terms of the physical parameters used in the model (Rauscher et al. 2002 [4] describe that the calculation for a 20 solar mass star as a singularity). We assumed deposition of the calculated SN  $^{60}\text{Fe}$  and  $^{26}\text{Al}$  fluence in ~10,000 years [25], which is long compared to the short residence time (< 1000 years) of Fe and Al in the ocean. The predicted signal of Figure 3 illustrates a

major advantage of sediment compared to Fe-Mn crusts. Because the sampling resolution for sediments can be much higher than that of Fe-Mn crusts, the expected SN signal for a given fluence is higher in sediments. For example, the  $^{60}\text{Fe}/\text{Fe}$  ratio observed in the Fe-Mn crust by Knie et al. was  $1.9 \times 10^{-15}$ . Under our assumed conditions, the predicted ratio for the same fluence in the sediments is  $4.2 \times 10^{-13}$ .

$^{60}\text{Fe}$  background is from the AMS detection limit, taken to be  $2.4 \times 10^{-16}$ , as given in [1]. We assume the  $^{26}\text{Al}$  background in the sediment will come from GCR spallation on Ar in the terrestrial atmosphere. We took an average production rate of  $1.2 \times 10^6$  atoms of  $^{10}\text{Be}/\text{cm}^2/\text{yr}$  [29] and  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be} \sim 3.8 \times 10^{-3}$  from AMS measurements of air filters [30]. Using these values, we calculate a background for  $^{26}\text{Al}$  atmospheric flux of  $\sim 4.6 \times 10^3$  atoms of  $^{26}\text{Al}/\text{cm}^2/\text{yr}$ .  $^{26}\text{Al}$  is also produced in extra-terrestrial matter in which the main contribution is that from micrometeorites. By taking a flux of 40,000 tons per year [31] and an average concentration of  $\sim 100$  dpm/kg of  $^{26}\text{Al}/\text{g}$  [32], we calculate an input of  $\sim 4.3 \times 10^2$  atoms of  $^{26}\text{Al}/\text{cm}^2/\text{yr}$ , which is thus a minor contribution to the  $^{26}\text{Al}$  background.

## 5. Conclusion

Chemical procedures have been developed to extract and purify  $^{129}\text{I}$ ,  $^{60}\text{Fe}$ , and  $^{26}\text{Al}$  from gram quantities of marine sediments. We have tested methods of pre-cleaning the sediments to remove anthropogenic and/or labile iodine. The most efficient of these cleaning procedures also allows the simultaneous isolation of authigenic  $^{60}\text{Fe}$  and  $^{26}\text{Al}$ , thus potentially permitting the AMS measurement of all 3 isotopes extracted from the same sediment sample.

There are still problems of contamination for  $^{129}\text{I}$  measurements which give an upper limit of  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 3 \times 10^{-12}$  for reagent blanks of 10  $\mu\text{g}$  of iodine. The expected pre-anthropogenic  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ratio for pre-nuclear samples in the marine environment shows a large discrepancy between theoretical calculations and experimental measurements. Further refinement of the estimated fluxes and inventories of natural sources of  $^{129}\text{I}$ , and/or additional confirmation of the measured pre-anthropogenic  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ratio in marine sediments will be necessary to resolve this problem.

The expected backgrounds for  $^{26}\text{Al}$  and  $^{60}\text{Fe}$  are promising in terms of being able to see the SN signal.

## Acknowledgments

We wish to thank Ocean Drilling Programme for coring operation of the Leg 175 and Jacques Giraudeau for kindly providing the sediment samples. We acknowledge Agnes Michel and Benoît Villemant for permitting us to use their pyrohydrolysis set up. This work was partially supported by the European Commission under contract number HPRI-CT-2001-50034. We thank three referees for comments which helped us to improve the manuscript.

## References

- [1] K. Knie, G. Korschinek, T. Faestermann, E. A. Dorfi, G. Rugel, and A. Wallner, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 17110
- [2] J. Ellis, B.D. Fields, and D.N. Schramm, *Astrophysical Journal* 470 (1996) 1227
- [3] S.E. Woosley and T.A. Weaver, *Astrophysical Journal Supplement* 101 (1995) 181
- [4] T. Rauscher, A. Heger, R. D. Hoffman, and S.E. Woosley, *ApJ* 576 (2002) 323
- [5] M. Limongi and A. Chieffi, *ApJ* 592 (2003) 404
- [6] R.D. Blandford, *ApJ* 237 (1980) 793
- [7] E.M. Burbidge, G.R. Burbidge, W.A. Fowler, and F. Hoyle, *Rev. Mod. Phys.* 29 (1957) 547
- [8] G. Raisbeck, T. Tran, D. Lunney, C. Gaillard, S. Goriely, C. Waelbroeck, F. Yiou, this volume
- [9] U. Fehn and G.R. Holdren, *Geophys. Res. Lett.* 13 (1986) 137
- [10] J.E. Moran, U. Fehn, and R.T.D. Teng, *Chem. Geol.* 152 (1998) 193
- [11] N.B. Price and S.E. Calvert, *GCA* 37 (1973) 2149
- [12] F. Yiou, K. Diel, F.-X. Martin, and G.M. Raisbeck, *Nucl. Instr. and Meth. B* 172 (2000) 395
- [13] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, USA (1974)
- [14] Z. Zhou, PhD thesis, University Paris XI, Orsay, France (1995)
- [15] Y. Muramatsu and H.K. Wedepohl, *Chem. Geol.* 147 (1998) 201
- [16] F. Mercier, V. Moulin, M. J. Guittet, N. Barré, N. Toulhoat, M. Gautier-Soyer, and P. Toulhoat, *Radiochim. Acta* 88 (2000) 779
- [17] A. Tessier, P.G.C. Campbell, and M. Bisson, *Anal. Chem.* 51 (1979) 844
- [18] M. Segl., A. Mangini, G. Bonani, H.J. Hofmann, M. Nessi, M. Sutter, W. Wölfli, G. Friedrich, W.L. Plüger, A. Wiechowski, and J.M. Beer, *Nature* 309 (1984) 540
- [19] D. Bourles, G.M. Raisbeck, F. Yiou, *Geochim. Cosmochim. Acta* 53 (1989) 443
- [20] F.X. Timmes, S. E. Woosley, D.H. Hartmann, R.D. Hoffman, T.A. Weaver, and F. Matteucci, *ApJ* 449 (1995) 204
- [21] S. Merchel and U. Herpers, *Radiochim. Acta* 84 (1999) 215
- [22] K. Knie, T. Faestermann, G. Korschinek, G. Rugel, W. Rühm, and C. Wallner, *Nucl. Instr. and Meth. B* 172 (2000) 717
- [23] G.M. Raisbeck, F. Yiou, C. Eymas, J. Lestringuez, *Nucl. Instr. and Meth. B* 172 (2000) 170
- [24] S. Goriely (pers. com.)
- [25] B.D. Fields, K.A. Hochmuth and J. Ellis, *ApJ* 621 (2005) 902
- [26] J.T. Fabryka-Martin, Master of Science, University of Arizona (1984)
- [27] W.S. Broecker, T.H. Peng, *Tracers in the Sea*. Eldigio Press, Palisades (1982)
- [28] J.T. Fabryka-Martin, H. Bentley, D. Elmore, PL Airey, *Geochim. Cosmochim. Acta* 49 (1985) 337
- [29] M.C. Monaghan, S. Krishnaswami and J.H. Thomas, *Earth planet. Sci. Lett.* 65 (1983) 51
- [30] G.M. Raisbeck, F. Yiou, J. Klein, and R. Middleton, *Nature* 301 (1983) 690
- [31] S.G. Love and D.E. Brownlee, *Science* 262 (1993) 550
- [32] G.M. Raisbeck, F. Yiou, J. Klein, R. Middleton, Y. Yamakoshi, and D.E. Brownlee, *Lunar and Planet. Sci. XIV* (1983) 622

Table 1: Tests with washing solutions to remove labile anthropogenic  $^{129}\text{I}$ . All the processing including that of the washing step was conducted in a glove box under an Ar atmosphere

Figure 1: Chemical procedure for 1g of dry sediment for AMS measurements of  $^{129}\text{I}$ ,  $^{60}\text{Fe}$ ,  $^{26}\text{Al}$  in marine sediments

Figure 2: Expected profile of  $^{129}\text{I}/\text{I}$  in marine sediments from a SN explosion 2.8 My ago, assuming  $^{60}\text{Fe}$  fluence of Knie et al. [1] and  $^{129}\text{I}/^{60}\text{Fe}$  production ratio of S. Goriely (personal communication)

Figure 3: Expected profile of  $^{60}\text{Fe}/\text{Fe}$  in marine sediments from a SN explosion 2.8 My ago, assuming  $^{60}\text{Fe}$  fluence of Knie et al. [1]

Figure 4: Expected profile of  $^{26}\text{Al}/\text{Al}$  in marine sediments from a SN explosion 2.8 My ago, assuming  $^{60}\text{Fe}$  fluence of Knie et al. [1] and  $^{26}\text{Al}/^{60}\text{Fe}$  production ratio from Woosley et al. 1995 [3], Rauscher et al. 2002 [4], and Limongi et al. 2003 [5]. At the scale of this figure, the differences in the theoretical predictions are not discernable.

Table 1

<b>Washing solution</b>	<b>Sediment mass (mg)</b>	<b>Estimated I in the sample (µg)</b>	<b><math>^{129}\text{I}/^{127}\text{I}</math></b>
<i>None</i>	100	15	$6.7 \pm 0.7 \times 10^{-11}$
Ultra Pure Water	100	15	$2.2 \pm 0.2 \times 10^{-11}$
NH <sub>2</sub> OH.HCl in HOAc	50	8	$1.3 \pm 0.1 \times 10^{-11}$
NH <sub>2</sub> OH.HCl in HOAc	250	38	$3.7 \pm 0.4 \times 10^{-12}$
NH <sub>2</sub> OH.HCl in HOAc	500	75	$2.8 \pm 0.3 \times 10^{-12}$
Reagent blank (10 µg I)		10	$5.2 \pm 0.5 \times 10^{-12}$
Reagent blank (50 µg I)		50	$1.4 \pm 0.1 \times 10^{-12}$

Figure 1

Steps concerning  $^{129}\text{I}$  are carried out in a glove box in an Ar atmosphere

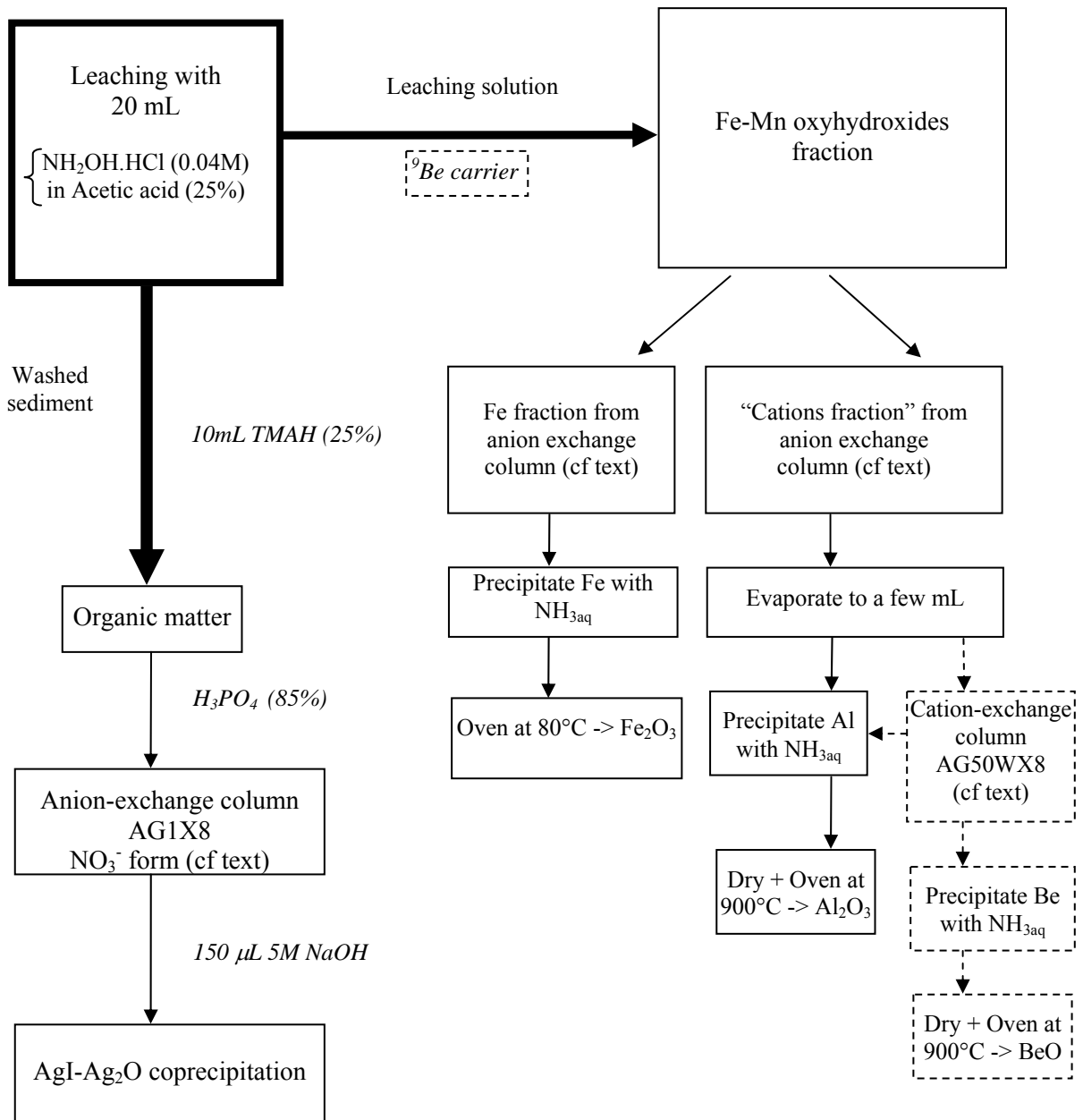




Figure 2

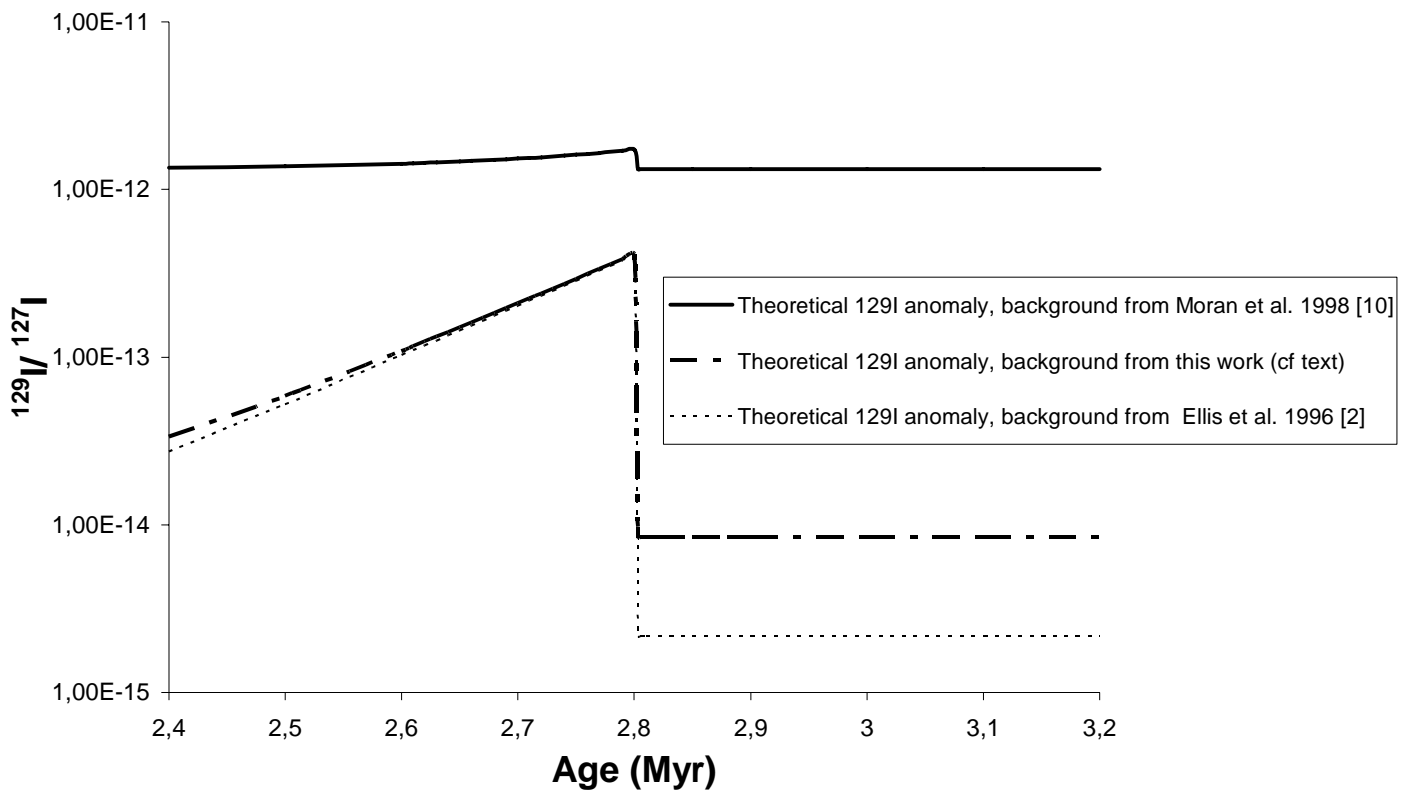


Figure 3

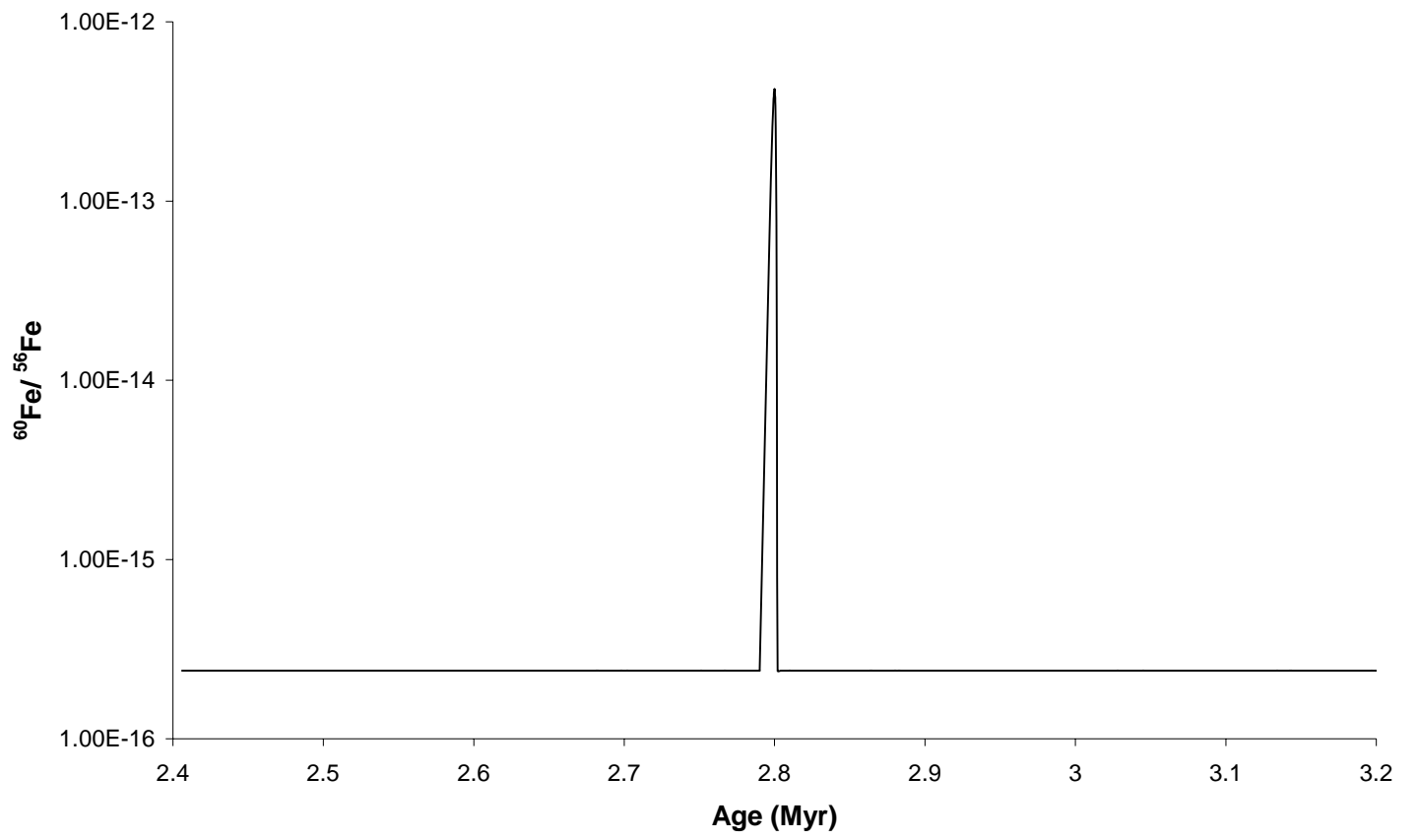
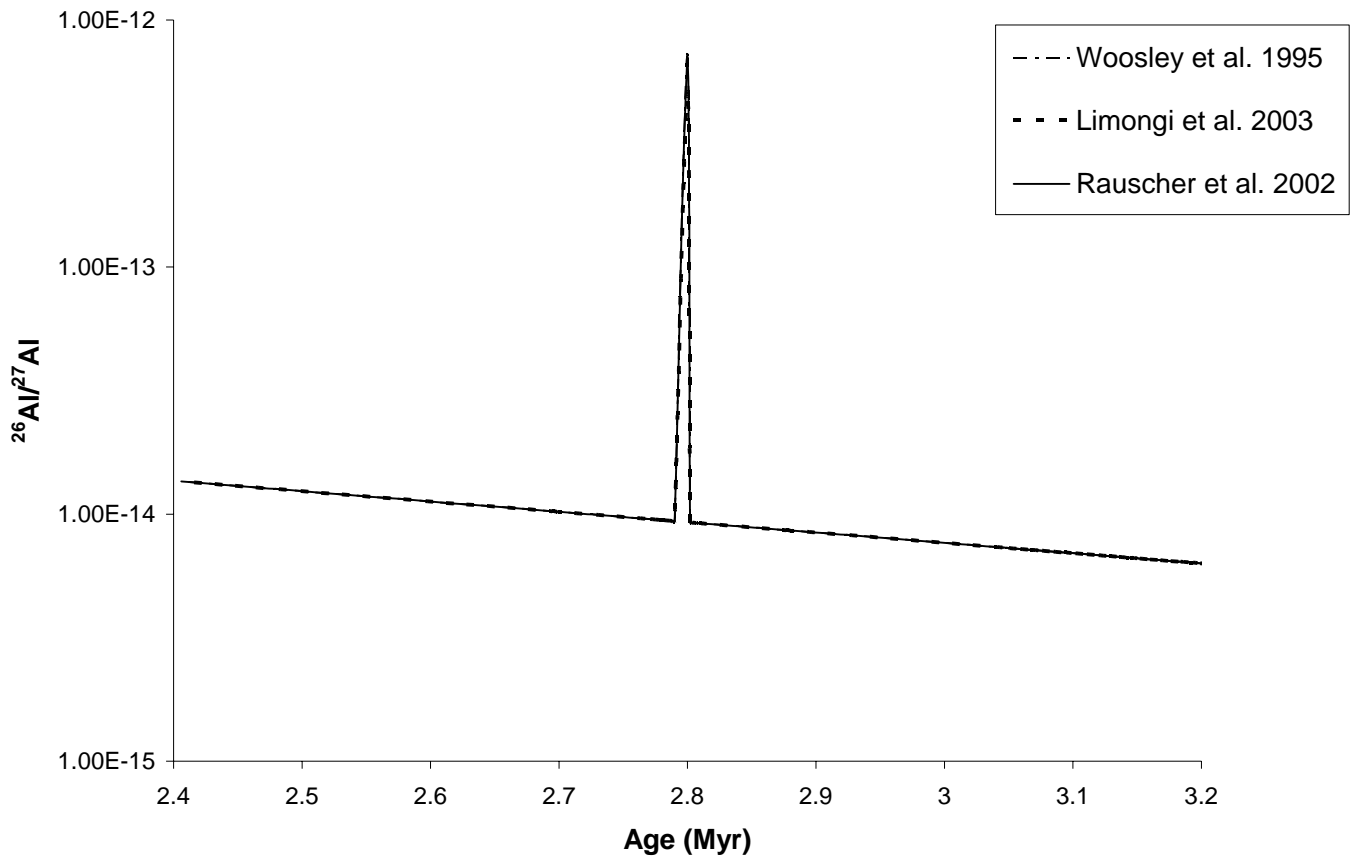


Figure 4



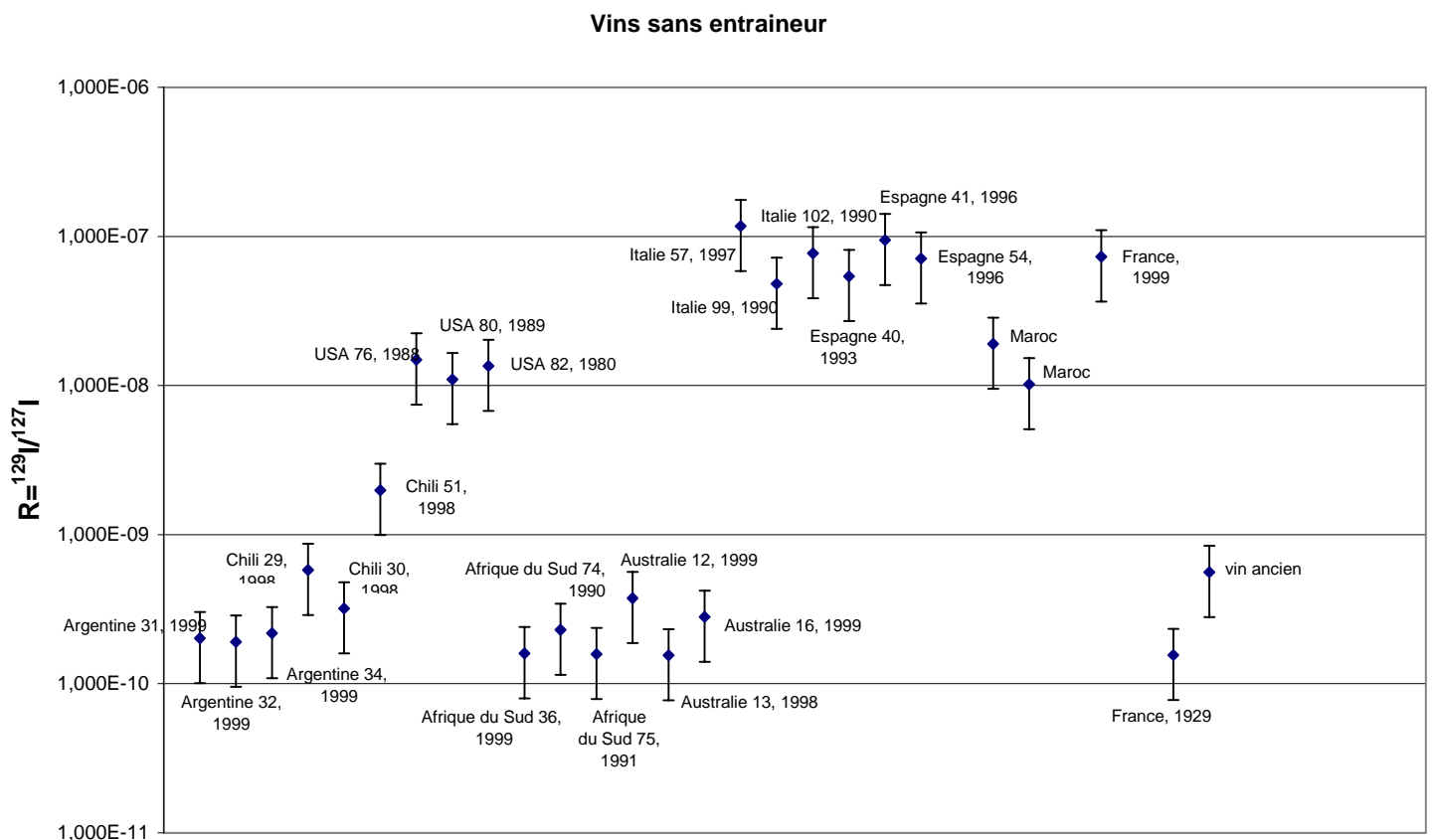
## *Annexe 2*

*Etude de la distribution en  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dans différents vins du monde*

Selon l'idée que l' $^{129}\text{I}$  anthropogénique dépend des activités de chaque zone géographique, à un niveau plus ou moins local, nous avons mesuré, en collaboration avec Philippe Hubert du CENBG à Bordeaux (venu présenter à Orsay des résultats de mesures de très faibles radioactivités dans les vins), le rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dans différents vins du monde par SMA.

Les vins ont été fournis par P. Hubert, en collaboration avec le service de répression des fraudes permettant de certifier les caractéristiques (provenance, année) des échantillons. Ceci à l'exception du vin de 1929 et du "Bordeaux ancien" appartenant P. Hubert, et des vins du Maroc et "France 1999" (Fronsac), achetés.

Ces échantillons ont été traités par la méthode d'adsorption (décrite Chap. 3) en utilisant 40mL de vin, sans entraîneur, sous boîte à gants. La quantité d'iode est estimée à quelques dizaines de ppb.



**Fig. 49: Distribution en  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dans différents vins du monde (échelle log)**

Les résultats, présentés Fig. 49, montrent que l'on peut effectivement différencier les vins selon leur origine dans une zone géographique ayant plus ou moins d'activités anthropogéniques. Une barre d'erreur de 50% a été volontairement attribuée à toutes les mesures du fait des teneurs extrêmement

faibles en iode, cette erreur correspondant à la mesure de l' $^{127}\text{I}$  dans la cuillère de Faraday pour des courants  $< 1\text{nA}$ .

La mesure d'un vin de 1929 a pu montrer une différence nette avec un vin français actuel. Un dernier échantillon, non certifié, fourni comme "vin ancien de Bordeaux", a donné un rapport laissant penser que ce vin date de peu après le début des activités anthropogéniques en France (1945), ayant un rapport de l'ordre d'un du Chili ou d'Australie actuel.

Les échantillons de vins provenant de vignes des Etats-Unis ont rapport intermédiaire entre des valeurs caractéristiques des vins européens et ceux des vins des autres pays testés. Ce rapport est probablement le résultat des tests d'armes nucléaires dont la majeure partie est effectuée dans l'hémisphère Nord, ainsi que d'autres activités nucléaires.



## *Annexe 3*

*Mesure SMA de la section efficace  $^{24}\text{Mg}(^3\text{He},p)^{26}\text{Al}$ ,  
implications pour la production d' $^{26}\text{Al}$  dans le système solaire primitif*





*L'origine des radioactivités éteintes observées dans les inclusions réfractaires des météorites reste une question ouverte. Dans le cadre d'un modèle de nucléosynthèse par irradiation, la section efficace  $^{24}\text{Mg}(^3\text{He},p)^{26}\text{Al}$  est la voie dominante de production de  $^{26}\text{Al}$  dans le système solaire primitif. Cette section efficace a été mesurée au cours d'une expérience en 2 temps, l'irradiation de cibles épaisses enrichies en  $^{24}\text{Mg}$ , puis la mesure du rapport  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  par spectrométrie de masse par accélérateur (Tandétron de Gif-sur-Yvette).*

**LPSC 2004, to be submitted to Phys. Rev. C**

**AMS MEASUREMENT OF  $^{24}\text{Mg}(^3\text{He},p)^{26}\text{Al}$  CROSS SECTION , IMPLICATIONS FOR THE  $^{26}\text{Al}$  PRODUCTION IN THE EARLY SOLAR SYSTEM.** C. Fitoussi<sup>1</sup>, J. Duprat<sup>1</sup>, V. Tatischeff<sup>1</sup>, J. Kiener<sup>1</sup>, M. Gounelle<sup>1</sup>, G. Raisbeck<sup>1</sup>, C. Engrand<sup>1</sup>, M. Assunção<sup>1</sup>, A. Coc<sup>1</sup>, A. Lefebvre<sup>1</sup>, M.-G. Porquet<sup>1</sup>, N. de Séreville<sup>1</sup>, J.-P. Thibaud<sup>1</sup>, F. Yiou<sup>1</sup>, C. Bourgeois<sup>2</sup>, M. Chabot<sup>2</sup>, F. Hammache<sup>2</sup>, J.-A. Scarpaci<sup>2</sup> <sup>1</sup>CSNSM, 91405 Orsay, France, <sup>2</sup>IPNO, 91406 Orsay France.

**Introduction:** Numerous studies indicate that nuclei with half-life of about 1 Ma ( $^{26}\text{Al}$ ,  $^{41}\text{Ca}$ ,  $^{53}\text{Mn}$ ) were present in abundances well above the galactic mean values in the early solar system. The nucleosynthesis of such short life radioactivities (SLR) is a matter of debate between a “last minute” stellar source and an “in situ” irradiation scenarios. Within the framework of the xwind model [1], Lee et al. [2] calculated SLR production at short distance from the protosun by irradiation of p,  $\alpha$  and  $^3\text{He}$  on rocks of solar composition. Within this approach, a large proportion of  $^3\text{He}$  ( $^3\text{He}/p=1.4$ ) is necessary to explain the observed canonical ratio of  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al} = 5 \times 10^{-5}$  and these authors pointed out that such a high  $^3\text{He}$  flux would overproduce  $^{41}\text{Ca}$  by about a factor 100 [2]. Gounelle et al. [3] calculated a core-mantle model for the irradiated rocks where the main target for  $^{41}\text{Ca}$  production ( $^{40}\text{Ca}$ ) is trapped in a refractory core and shielded from the irradiation by a Fe-Mg mantle. With such hypothesis and using a  $^3\text{He}/p=0.3$  ratio, the canonical values of the SLR mentioned above and of the more recently discovered  $^{10}\text{Be}$  [4] can be reproduced [3]. In these two approaches, the  $^3\text{He}$  channels are playing a crucial role but many of the related cross sections have to be deduced from theoretical (Hauser Feschbach) calculations since little experimental data exist on such reactions. In [2, 3], more than 90% of the  $^{26}\text{Al}$  is made via  $^3\text{He}$  reactions, the main channel being  $^{24}\text{Mg}(^3\text{He},p)^{26}\text{Al}$ . Because it is endothermic, this reaction is expected to have a large contribution at low energy ( $\sim 2$  MeV/A). We performed a two fold experiment in order to measure the excitation function of  $^{24}\text{Mg}(^3\text{He},p)^{26}\text{Al}(5^+, t_{1/2}=0.716$  Myrs) over the full energy range of interest.

**Experiment :** We first irradiated  $^{24}\text{Mg}$  targets then we measured the resulting  $^{26}\text{Al}$  by means of Accelerator Mass spectrometry (AMS). The irradiation was part of an experiment to study  $^3\text{He}$ -induced cross sections relevant to  $\gamma$ -ray line emission in solar flares [5]. The  $^3\text{He}^{2+}$  beam was delivered by the 14MV Tandem accelerator of IPN-Orsay. We irradiated 10  $^{24}\text{Mg}$  enriched self-supported targets at energies ranging from 6 to 25 MeV. The target thicknesses, ranging from 0.5 up to 5 mg/cm<sup>2</sup>, were chosen as a compromise between  $^{26}\text{Al}$  production and beam straggling and energy losses. The outgoing  $^3\text{He}^{2+}$  was measured in a Faraday Cup located 1.4 m behind the target. Typical beam intensities were 10-20 nA. We monitored the experiment by recording the emitted  $\gamma$ -rays with 4 HPGe detectors with BGO shielding located at 35 cm from the target. The calibration and efficiency measurements of the experimental set-up was done using calibrated radioactive sources ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{88}\text{Y}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ) and proton-induced reactions for which  $\gamma$ -production cross-sections are known :  $^{24}\text{Mg}(p,p')^{24}\text{Mg}$  (which  $E_\gamma=1,37$  MeV) and  $^{16}\text{O}(p,p')^{16}\text{O}$  ( $E_\gamma=2,74$  and  $6,13$  MeV). For each  $^3\text{He}$  energy, the beam size and position were controlled with a alumina foil mounted on the same multi-target holder as the  $^{24}\text{Mg}$  targets.

After irradiation, the targets were left a few months for short period nuclei radioactive decay (the main activity was then coming from  $^{22}\text{Na}$ ,  $t_{1/2}=2.58$  yrs). Each target was then dissolved in hydrochloric acid with 1 mg of  $^{27}\text{Al}$  carrier. Aqueous ammonia was added to get a first separation of the aluminum fraction as the precipitation of the hydroxide occurs before that of magnesium.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  was centrifuged and washed several times before it was redissolved with  $\text{HNO}_3$ . The solution was then evaporated and ignited to

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in an electrical furnace at 900°C. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was compressed into a molybdenum cathode for the Tandatron cesium sputter source. Blank samples were prepared from unirradiated <sup>24</sup>Mg targets following the same chemical procedure. The AMS measurements were performed on the heavy ion line of the Tandatron facility (Gif-sur-Yvette) [6]. Efficiency measurements were determined using a standard sample with <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al = 9.8\*10<sup>-11</sup>. The sample <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al ratio ranged from 3x10<sup>-12</sup> up to 3x10<sup>-10</sup>, leading to measurements well above the measured blank level (1.5\*10<sup>-13</sup>).

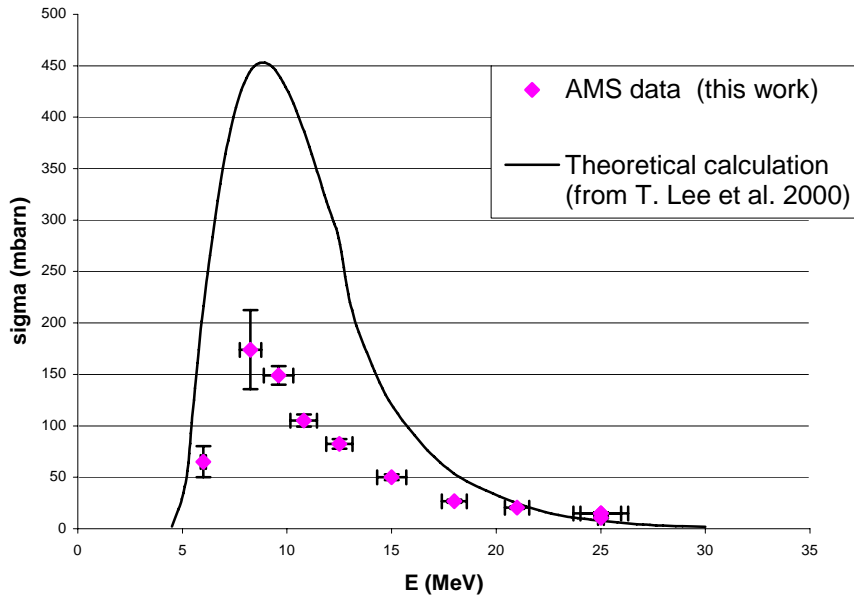
**Results :** Figure 50 shows the comparison between the experimental data and the excitation function used in [2, 3]. The vertical error bar in the cross section includes uncertainties in target thickness, <sup>3</sup>He integrated flux in the faraday cup, counting statistics, and an uncertainty of 5% taking into account the stability of the AMS. The horizontal error bar indicates the energy loss in the target. As one can see, the statistical approach used in [2, 3] is overestimating the measured cross-section by a factor 2.5. Taking a spectral index of p=4 for the <sup>3</sup>He spectrum, one would then expect a reduction by a factor 2.2 in the <sup>26</sup>Al production compared to the values of [3]. In [3] (Table 4), one can see that for core-mantle size where the calculated <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al ratio is close to its canonical value, <sup>10</sup>Be, <sup>41</sup>Ca and <sup>53</sup>Mn are underproduced by 30-50%. Using the new experimental cross section, and an absolute particle flux 2 times higher than in [3] one gets an overall agreement within 50% for <sup>26</sup>Al, <sup>10</sup>Be, <sup>41</sup>Ca and <sup>53</sup>Mn productions compared to their canonical values. Given the uncertainties on the particles fluxes (inferred from hard X-ray data [2, 3]) such an agreement can be considered as still satisfactory.

Taking the analogy with impulsive flares observed in the modern sun, several parameters of such an early solar system irradiation scenarios are not tightly constrained. When approximated by a power law, the spectral index of impulsive flares particle spectra can exhibit variations from p= 2 to 5 (e.g [7, 8]). The fact that all SLR are not produced

in the same energy range brings constraints on this parameter. Taking the high energy (100-1000 MeV/A) range of <sup>10</sup>Be production and the low energy range <sup>26</sup>Al production (see figure), one can expect that a variation of ±1 on the spectral index would result in more than an order of magnitude variation on the inferred <sup>26</sup>Al/<sup>10</sup>Be ratio. Another source of uncertainty is the <sup>3</sup>He/p ratio. In [2, 3], <sup>26</sup>Al and <sup>41</sup>Ca are mainly produced via <sup>3</sup>He-induced reactions while <sup>53</sup>Mn is produced by p-induced reactions. In <sup>3</sup>He “enriched” impulsive flares, the observations revealed large variations on the <sup>3</sup>He/p ratio with values ranging from 0.01 up to 3 (e.g. [9]). The current effort to find evidence of new SLR, especially with short lifetime such as <sup>7</sup>Be [10], would not only considerably strengthen irradiation scenarios but would also certainly allow to better constrain the parameters mentioned above. Finally, as illustrated by the result presented here, the cross-section predictions inferred from statistical approaches are subject to uncertainties. In [2, 3], <sup>41</sup>Ca is essentially produced via a <sup>3</sup>He-induced reaction on a doubly-magic target, in view of the <sup>41</sup>Ca overproduction issue, experimental data on the <sup>40</sup>Ca(<sup>3</sup>He,2p)<sup>41</sup>Ca reaction would certainly be of great interest.

#### References:

- [1] F. H. Shu *et al.*, *Astrophysical Journal* (2001), **548**, 1029-1050. [2] T. Lee *et al.*, *Astrophysical Journal* (1998), **506**, 898-912. [3] M. Gounelle *et al.*, *Astrophysical Journal* (2001), **548**, 1051-1070. [4] K. D. McKeegan *et al.*, *Science* (2000), **289**, 1334-1337. [5] V. Tatischeff *et al.*, *Physical Review C* (2003), **68**(2), 025804. [6] G. Raisbeck *et al.*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* (2000), **172**(1-4), 170-176. [7] G. M. Mason *et al.*, *Astrophysical Journal* (2002), **574**(2), 1039-1058. [8] N. Mandzhavidze *et al.*, *Astrophysical Journal* (1999), **518**(2), 918-925. [9] G. M. Mason *et al.*, *Astrophysical Journal* (2000), **545**(2), L157-L160. [10] M. Chaussidon *et al.*, *Meteoritics Planet. Sci.* (2002), **37**, A31.



**Fig. 50: The excitation function of the  $^{24}\text{Mg}(^3\text{He,p})^{26}\text{Al}(5^+, t_{1/2}=0.716 \text{ Myrs})$  reaction deduced from AMS measurement (this work) compared to the theoretical calculation used in [2, 3].**

## **Résumé**

Un pic de  $^{60}\text{Fe}$  récemment observé dans une croûte ferromanganésienne a été interprété comme la trace de l'explosion d'une supernova qui aurait explosé, suffisamment proche du système solaire pour qu'elle puisse y déposer son empreinte sur la Terre, il y a  $2.8 \pm 0.4$  millions d'années (Myr). Pour confirmer cette interprétation, d'une part avec une meilleure résolution temporelle, d'autre part en ayant accès à la mesure simultanée d'autres isotopes dans différentes phases géochimiques, les sédiments marins sont un outil particulièrement adapté. Ce travail a pour objectif de rechercher dans les sédiments marins les résidus de cette supernova sous forme d'anomalies isotopiques. Les trois principaux noyaux auxquels nous nous sommes intéressés sont l' $^{129}\text{I}$ , le  $^{60}\text{Fe}$ , et l' $^{26}\text{Al}$ , tous trois mesurés sous forme de rapports isotopiques par Spectrométrie de Masse par Accélérateur (SMA). Quantifier le flux des noyaux correspondant à la signature de cette supernova permettrait de mieux contraindre les modèles théoriques de nucléosynthèse stellaire. Ces résidus sont des isotopes produits par une séquence de combustions hydrostatiques pendant l'évolution stellaire et/ou par nucléosynthèse explosive lors de l'explosion de la supernova. Les conditions qui règnent au moment de l'explosion (température, densité de neutrons) permettent de penser que les supernovae pourraient être le site astrophysique du processus r.

L'étude en  $^{129}\text{I}$  a montré que la mesure de rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  pré-anthropogéniques nécessite un contrôle très strict des différentes sources possibles de contaminations en  $^{129}\text{I}$ , et ce d'autant plus lorsque l'on travaille avec de petites quantités d'iode (quelques microgrammes). Cette étude a permis de révéler un écart de plusieurs ordres de grandeurs entre la valeur pré-anthropogénique théorique et expérimentale du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dans le milieu marin. Les mesures SMA en  $^{60}\text{Fe}$  et  $^{26}\text{Al}$  ont permis d'établir, dans la phase authigène des sédiments marins, l'absence de signal en  $^{60}\text{Fe}$  sur la zone temporelle correspondant au signal observé dans la croûte Fe-Mn (2.4-3.2 Myr), ainsi qu'en  $^{26}\text{Al}$  de 2.6 à 3.2 Myr.

## **Abstract**

The recent observation of an  $^{60}\text{Fe}$  peak in a deep-sea ferromanganese crust has been interpreted as due to a supernova explosion relatively close to the solar system  $2.8 \pm 0.4$  Myr ago. To confirm this interpretation with better time-resolved measurements, and the simultaneous access, on the same sample, to other isotopes and geochemical phases, marine sediments seem to be a tool of choice. The objective of this work was to search for isotopic anomalies which would be characteristic for residues of this supernova. More specifically,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{60}\text{Fe}$ , and  $^{26}\text{Al}$  have been investigated, being measured by Accelerator Mass Spectrometry (AMS). Quantifying these nuclides' fluxes would help constrain stellar nucleosynthesis models. These residues are isotopes initially produced during hydrostatic and/or explosive nucleosynthesis. The physical conditions during the explosion (temperature, neutron density) are such that supernovae are thought to be good candidates for the astrophysical site of the r-process.

The  $^{129}\text{I}$  study showed that measurement of pre-anthropogenic  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ratios need a very strict control of the various potential  $^{129}\text{I}$  sources, especially when working with small quantities (micrograms) of iodine. This study revealed that the expected pre-anthropogenic  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ratio for pre-nuclear samples in the marine environment shows a large discrepancy between theoretical calculations and experimental measurements.  $^{60}\text{Fe}$  and  $^{26}\text{Al}$  measurements allow us to conclude that, in the authigenic phase of the marine sediments, there is no  $^{60}\text{Fe}$  anomaly in the time interval defined by the signal found on the Fe-Mn crust (from 2.4 to 3.2 Myr), and no  $^{26}\text{Al}$  anomaly from 2.6 to 3.2 Myr.