



HAL
open science

UTILISATION DES ISOTOPES DU THORIUM POUR L'ETUDE DES PARTICULES MARINES DANS L'OCEAN AUSTRAL, LA MER DE BARENTS ET LA MEDITERRANEE

Laurent Coppola

► **To cite this version:**

Laurent Coppola. UTILISATION DES ISOTOPES DU THORIUM POUR L'ETUDE DES PARTICULES MARINES DANS L'OCEAN AUSTRAL, LA MER DE BARENTS ET LA MEDITERRANEE. Planète et Univers [physics]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2002. Français. NNT: . tel-00606517

HAL Id: tel-00606517

<https://theses.hal.science/tel-00606517>

Submitted on 6 Jul 2011

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

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

UNIVERSITE TOULOUSE III – PAUL SABATIER
UFR PCA

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE TOULOUSE III

Discipline : Géochimie Marine

présentée par

Laurent COPPOLA

**UTILISATION DES ISOTOPES DU THORIUM
POUR L'ETUDE DES PARTICULES MARINES
DANS L'OCEAN AUSTRAL, LA MER DE
BARENTS ET LA MEDITERRANEE**



Thèse soutenue le 29 Janvier 2002 devant le jury composé de :

Président	M. Robert Rosset	Professeur, Université de Toulouse III
Rapporteur	M. Roger François	Associate Scientist, WHOI
Rapporteur	M. Stéphane Blain	Maître de Conférence, Université de Brest
Rapporteur	Mme Cécile Guieu	Chargé de Recherche CNRS
Directeur de thèse	M. Matthieu Roy-Barman	Maître de Conférence, Université de Toulouse III
Examineur	Mme Catherine Jeandel	Directeur de Recherche CNRS

UTILISATION DES ISOTOPES DU THORIUM POUR L'ETUDE DES PARTICULES MARINES DANS L'OCEAN AUSTRAL, LA MER DE BARENTS ET LA MEDITERRANEE

INTRODUCTION

CHAPITRE 1: GENERALITES	3
A- Les grands cycles géochimiques de l'océan	4
A- 1 Le rôle régulateur de l'océan	4
A- 2 Cycle du carbone et réchauffement planétaire	5
A- 3 Nouveau bilan de silicium dans l'océan	7
A- 4 Les programmes scientifiques internationaux (JGOFS et PROOF)	7
B- Particules marines et traceurs en géochimie	7
B- 1 Les particules marines	8
B- 2 Le devenir de la matière exportée	9
B- 3 L'étude des flux et des stocks de matière dans la colonne d'eau	10
1- Les pièges à particules	10
2- Les pompes in situ	11
B- 4 Les traceurs chimiques marins	12
C- Utilisation du thorium en géochimie	12
C- 1 La radioactivité dans l'océan	12
C- 2 Le cycle du thorium dans l'océan	14
1- L'uranium	15
2- Le thorium	15
C- 3 Modèles de transport du thorium dans la colonne d'eau	16
1- Le modèle de "scavenging" irréversible du ^{234}Th	16
2- Estimation des flux de ^{234}Th et calibration des pièges à particules	18
3- Estimations des flux de carbone exportés	18
4- Modèle réversible du ^{230}Th dans la colonne d'eau	19

D- Les zones étudiées	21
D- 1 La mer de Barents	21
1- Hydrographie de la mer de Barents	21
2- La productivité en mer de Barents	22
D- 2 Le secteur Indien dans l'océan Austral	23
1- Description océanographique de la zone	23
2- Propriétés biogéochimiques de l'océan Austral	25
D- 3 La mer Méditerranée	25
1- Description des principales masses d'eaux	25
2- Cycles biogéochimiques en mer Méditerranée	26

CHAPITRE 2 : METHODES ANALYTIQUES **28**

A- Les Prélèvements d'échantillons	29
A- 1 La phase dissoute (< 0,6 µm)	29
A- 2 La phase " petites particule " (comprise entre 0,6 µm et 60 µm)	30
A- 3 La phase " grosses particules filtrées " (> 60 µm)	30
A- 4 La phase " grosses particules piégées "	30
A- 5 Les incubations in vitro	33
B- Analyse des échantillons	37
B- 1 Les mesures du ²³⁴ Th par comptage bêta	37
B- 2 Les mesures de ²³² Th- ²³⁰ Th (Antares 4)	37
B- 3 Les incubations <i>in vitro</i> (en collaboration avec le LMM)	40
1- Echantillons prélevés dans l'océan Austral	40
2- Echantillons prélevés en mer Méditerranée	40
C- Méthode et appareils de mesure	41
C- 1 La dilution isotopique	41
C- 2 La mesure des compositions isotopiques	42
C- 3 Une technique instrumentale non destructive : le comptage bêta	43
C- 4 La mesure des concentrations	44

CHAPITRE 3 : PIEGES A PARTICULES ET ESTIMATION DE LA PRODUCTION EXPORTEE EN MER DE BARENTS	45
---	-----------

CHAPITRE 4 : APPLICATIONS DES DÉSÉQUILIBRES DU THORIUM DANS LE SECTEUR INDIEN DE L’OCÉAN AUSTRAL	78
---	-----------

A- La campagne Antares 4 dans le programme ANTARES	79
A-1 Intérêt et stratégie d’Antares 4	79
A-2 Description de la zone d’étude	80
1- Les stations 3 et G1	82
2- Les stations 7, G2 et G4	82
3- La station 8	83
B- Estimation de la production exportée à Antares 4	85
B- 1 Les profils de ^{234}Th dans la colonne d’eau	85
1- La fraction particulaire	85
2- Le déséquilibre $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$	87
3- Discussion qualitative des résultats	90
B- 2 Estimation des flux nets de ^{234}Th	91
B- 3 Estimation du rapport POC/ ^{234}Th	94
B- 4 La variabilité de la production exportée	99
C- Les effets du “ scavenging ” et du renouvellement des eaux profondes	104
C- 1 La distribution du ^{232}Th et ^{230}Th dans la colonne d’eau	104
1- Les concentrations de ^{232}Th et de ^{230}Th	104
2- Les distributions verticales de ^{232}Th et de ^{230}Th	106
C- 2 Les mécanismes de “ scavenging ” et de renouvellement dans le cas du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$	109
1- Cas d’une distribution linéaire en surface	109
2- Effet du renouvellement des eaux profondes	112
C- 3 Couplage du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}} - ^{234}\text{Th}$ dans la colonne d’eau	117
1- La distribution des rapports	118
2- Application de modèle de transport réversible	122
3- Estimation des vitesses de chute des particules	123
4- Calcul des paramètres d’interaction entre les différentes phases	125

CHAPITRE 5 : ETUDES DES ISOTOPES DU THORIUM EN MEDITERRANEE	129
CONCLUSION	187
BIBLIOGRAPHIE	191

REMERCIEMENTS

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans le soutien de nombreuses personnes que je tiens à remercier ici.

Je pense en tout premier lieu à Matthieu Roy-Barman qui a dirigé et suivi avec attention cette thèse. J'ai fortement apprécié sa disponibilité, sa patience ainsi que la confiance qu'il m'a accordé tout au long de ce travail. Je remercie également Catherine Jeandel, qui en qualité de chef d'équipe m'a soutenu et m'a apporté ses compétences en géochimie et en océanographie durant mes trois années de thèse. Je n'oublierai pas non plus sa compagnie fort appréciable lors de la campagne Antares 4 et son expérience en qualité de marin.

Je voudrais également remercier Marc Souhaut pour ses compétences techniques qui m'ont aidé lors de mon travail en salle blanche et les missions en mer. Mes remerciements s'adressent aussi à l'ensemble de l'équipe de Géochimie Marine du LEGOS et aux personnes qui ont contribué à mon travail au LMTG, c'est-à-dire François, Pierre Mazzega et Brunet, Frédéric, Rémi. Je remercie aussi les anciennes thésardes présentes au début de ma thèse comme Kazuyo, Roséana et Véronique.

Je voudrai dire combien j'ai apprécié certaines personnes que j'ai pu rencontrer au cours de ma thèse aussi bien pour leur compétence scientifique que pour leur ouverture d'esprit et leur humanité. Les nombreuses discussions que j'ai eu avec elles m'ont aidé à mûrir personnellement comme professionnellement. Je pense tout d'abord à Sandor Mulsow du MEL-IAEA de Monaco avec qui j'ai coopéré lors de la mission Antares 4 et qui m'a accueilli à l'IAEA. Je n'oublierai jamais son amitié et notre complicité. Michel van der Loeff qui m'a appris la technique de mesure du ²³⁴Th et avec qui j'ai partagé ma passion de la course à pied. Richard Sempéré du Laboratoire de Microbiologie de Marseille qui m'a aidé dans mon travail sur la dégradation des particules marines. Enfin, je remercie Paul Wassmann et toute son équipe du Norwegian College of Fishery Science de Tromsø qui en qualité de biologistes marins et de spécialistes de la mer de Barents ont apporté un intérêt particulier à mon travail.

Robert Rosset est remercié pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse. Mes plus vifs remerciements vont à mes rapporteurs, Cécile Guieu, Roger François et Stéphane Blain, dont les questions, remarques, critiques et commentaires m'ont permis de prendre du recul par rapport à mon travail de thèse.

J'adresse également mes remerciements à Michel Festou et Vincent Toumazou qui m'ont appris toutes les techniques de la course à pied. Ils m'ont permis de me surpasser, d'améliorer

mes performances en compétition et de devenir aujourd'hui autonome dans mes entraînements.

Merci également à ma famille qui m'a toujours soutenue et encouragée depuis le début de mes études.

Enfin, merci à toi Nadège, pour ta patience et ta joie de vivre au cours de ces années de thèse. La vie à deux m'a aidé à surmonter les obstacles et je sais quels sacrifices tu fais en me suivant dans ma vie de scientifique...

INTRODUCTION

Face au réchauffement planétaire, la réduction des gaz à effet de serre est devenue, aujourd'hui, un enjeu majeur. L'augmentation du dioxyde de carbone (CO₂), principal responsable de l'effet de serre naturel, atteint 6 milliards de tonne par an. L'océan, qui couvre 70 % de la surface de la planète, est avec la biosphère continentale l'un des puits majeurs du CO₂ : il absorberait environ un tiers des émissions anthropiques (Siegenthaler et Sarmiento, 1993). Pour cela, il met en jeu deux pompes à CO₂ : la pompe thermodynamique et la pompe biologique. Dans l'océan, le carbone est présent majoritairement sous la forme de Carbone Inorganique Dissous (CID). Son abondance dépend des échanges avec le CO₂ atmosphérique et par conséquent de facteurs physiques (température, facteur de dissolution du CO₂, ...). Il est également influencé par l'activité biologique qui fabrique de la matière organique par le biais de la photosynthèse. En surface, une fraction importante de carbone (80-90%) est recyclée (et est susceptible d'être redégazée) et une partie est exportée vers le fond. Au cours du transport vertical de cette matière organique, une fraction non dégradée finie par être enfouie dans les sédiments. Ce flux vertical de particules joue un rôle important dans la séquestration du carbone et il est important de différencier, selon les régions, la part de carbone qui est recyclée de celle qui est exportée. Pour cela, il faut quantifier les flux de masse d'eau et de particules. C'est ce que nous allons étudier dans cette thèse.

Compte tenu du caractère labile du carbone organique, il est difficile d'estimer de façon quantitative l'importance des flux de carbone dans l'océan et sa distribution entre les phases dissoute et particulaire (Sempéré et al., 2000). Pour connaître de façon précise les processus qui entrent en jeu, en géochimie, on utilise des éléments chimiques capables de tracer les mécanismes que l'on veut quantifier. Dans l'étude de cette thèse, les isotopes du thorium (Th) s'avèrent un outil efficace en tant que traceur de particules marines et de masse d'eau. La mesure des déséquilibres radioactifs entre les isotopes 234 et 230 du thorium et ceux de l'uranium dont ils sont issus (²³⁸U et ²³⁴U, respectivement) sont une source d'information importante pour la production exportée et pour les échanges entre la phase dissoute et particulaire qui ont lieu dans la colonne d'eau.

L'objectif de cette thèse est de quantifier, à l'aide des isotopes du thorium, les flux verticaux de carbone organique particulaire (POC), le renouvellement des eaux profondes et les paramètres contrôlant la dynamique des particules marines dans la colonne d'eau (les vitesses de chute et les échanges dissous-particule). Pour cela, des données expérimentales ont été collectées dans trois bassins océaniques différents : l'océan ouvert (cas de l'océan Austral) qui représente 80 % des bassins océaniques mais aussi les zones de marges très productives (cas de la mer de Barents). A cela s'ajoute une étude en mer Méditerranée, région mixte où la production biologique est faible en été (zone oligotrophe) et les apports continentaux importants. Compte tenu de l'importance de la dynamique dans l'étude du flux vertical de la matière, la variabilité mésoéchelle et la convergence frontale ont été prises en compte dans ce travail.

Cette thèse s'articule en cinq parties. Après avoir introduit les généralités concernant le cycle du carbone, les particules marines et l'utilisation des isotopes du thorium en géochimie marine, la deuxième partie se focalise sur les méthodes analytiques mises en jeu.

Dans l'océan Arctique, les variations climatiques se manifestent par des mouvements affectant les masses d'eau ainsi que la position et l'épaisseur de la glace de mer. Pour étudier la production exportée et comprendre les relations complexes entre le thorium et le carbone (rapport POC/ ^{234}Th), une étude menée en mer de Barents (mission ALV 3), zone clef de l'océan Arctique, est présentée dans la troisième partie.

Par la suite, un travail mené dans l'hémisphère Sud (secteur Indien de l'océan Austral) au cours de la mission Antares 4 (programme JGOFS-France) est décrit dans la quatrième partie. Dans cette zone, la présence de fronts très proches, génère des zones ayant des caractéristiques biogéochimiques différentes. L'intérêt de cette étude est d'analyser la variabilité spatiale de la production exportée (estimée à partir du ^{234}Th) en réponse à celle de la productivité des eaux de surface et de la communauté phytoplanctonique. Compte tenu du caractère hydrodynamique très complexe et très intense, une approche à partir du ^{230}Th sera présentée dans cette partie dans le but d'estimer un temps de renouvellement des masses d'eaux profondes affectant le flux vertical de matière. Enfin, nous montrerons qu'un couplage entre le ^{234}Th et le ^{230}Th peut apporter des informations nouvelles au sujet de la chute des particules marines et des paramètres contrôlant les échanges dissous-particules

La cinquième partie est consacrée à l'étude de la dynamique des particules marines dans le bassin occidental de la mer Méditerranée. Cette mer " fermée " est une région oligotrophe en été (comme la plupart des bassins océaniques). Par ailleurs, elle est soumise à de forts apports atmosphériques d'origine anthropiques et naturels (Dulac et al., 1987; Henry et al., 1994; Martin et al., 1989). On peut donc parler pour la Méditerranée de " modèle réduit d'océan " avec une possibilité de généraliser les observations qui y sont faites. Les résultats de cette étude sont présentés sous la forme de deux articles en anglais précédés par un résumé en français dans lequel je mets l'accent sur ma contribution à ces articles. Elle concerne, dans un premier temps, l'étude de la dynamique des grosses particules marines à travers des expériences d'incubations *in vitro* permettant de quantifier l'effet de leur dissolution. Ma contribution concerne également des mesures d'isotopes du thorium dans des échantillons de pièges permettant d'étudier l'évolution du flux vertical de matière dans la colonne d'eau.

CHAPITRE 1: GENERALITES

A- Les grands cycles géochimiques de l'océan

A- 1 Le rôle régulateur de l'océan

Les océans couvrent 70 % de la surface de la planète et forment un réservoir énorme agissant comme un régulateur climatique très important en influant sur l'oxygène, la température et le gaz carbonique (CO₂) contenus dans l'atmosphère.

C'est l'océan qui pratiquement à lui seul joue le rôle de régulateur de l'oxygène atmosphérique. Le plancton à la surface des océans constitue une biomasse énorme, beaucoup plus grande que la biomasse terrestre (Duplessy, 1996; Duplessy et Morel, 1990). La composante végétale du plancton, le phytoplancton, produit de l'oxygène grâce à la photosynthèse (produire de la matière organique en combinant le dioxyde de carbone – CO₂ – et l'eau en utilisant l'énergie lumineuse du Soleil et les sels nutritifs). Comme sur les continents, cet oxygène est utilisé pour la respiration par la composante animale du plancton, le zooplancton, et par les autres animaux marins, ainsi que pour l'oxydation de la matière organique. Cependant, une partie seulement de la matière organique est oxydée, l'autre partie se dépose au fond de l'océan et est incorporée dans les sédiments où elle est gardée à l'abri de l'oxygène.

Atmosphère et océan forment un couple intimement lié. La circulation atmosphérique influence les courants marins et vice versa. Les courants de surface sont reliés au régime des vents et contribuent à réguler les températures atmosphériques. Durant la période estivale, l'océan absorbe les fortes radiations solaires, les stocke et redistribue ensuite cette chaleur grâce au divers courants océaniques de surface qui déplacent les masses d'eau chaude vers les hautes latitudes et les masses d'eau froide vers les zones équatoriales et tropicales où elles viennent se réchauffer. Les courants profonds ne sont pas directement influencés par le régime des vents, mais sont plutôt contrôlés par les changements de température et de salinité des masses d'eau (circulation thermohaline).

L'océan est aussi le régulateur d'un autre gaz atmosphérique important pour le climat : le dioxyde de carbone. Ce dernier est le responsable de cet effet de serre qui a permis le maintien d'une température de la terre compatible avec le développement de la vie. Il est maintenant bien établi que l'augmentation du CO₂ produit par l'homme, depuis le début de l'ère industrielle, participe au réchauffement planétaire par un effet de serre additionnel. Cependant, au lieu de s'accumuler dans l'atmosphère, la moitié environ du CO₂ rejeté jusqu'ici suite à la consommation de combustibles fossiles a disparu dans un puits que l'on situe essentiellement dans l'océan. Deux types de " pompes à carbone " contribuent au fonctionnement de ce puits (Figure 1). L'une est physico-chimique : dans certaines zones polaires et sub-polaires, le refroidissement des eaux de surface augmente leur capacité à dissoudre du CO₂ atmosphérique tout en augmentant leur densité. Emportant leur charge en CO₂, ces eaux plongent en profondeur et sont soustraites à tout contact atmosphérique durant une période pouvant aller jusqu'à 1000 ans. L'autre pompe est biologique : la production de matière vivante par le phytoplancton en suspension dans les eaux de surface consomme du CO₂ dissous via le processus de photosynthèse (production primaire). Le

phytoplancton pouvant être consommé par le zooplancton et ainsi, le carbone photosynthétisé alimente donc le stock de biomasse marine, y compris les ressources halieutiques. Une part de ce carbone alimente aussi un stock de débris (cadavres, pelotes fécales, ...) et une part est reminéralisée (production régénérée). Si cette reminéralisation se produit dans les eaux de surface, le CO₂ rejeté est remis à la disposition des échanges océan-atmosphère. Mais une part de la matière issue de l'activité biologique (matière biogène) est exportée de la couche de surface vers les eaux profondes, sous formes d'organismes effectuant des migrations verticales ou de particules détritiques plus denses que l'eau et même sous forme de matière organique dissoute en cas de plongée des eaux superficielles. Il en résulte un flux de carbone de la surface vers les profondeurs (production exportée). Ce flux décroît progressivement, mais une faible fraction de la matière biogène produite en surface finira incorporée dans les sédiments (environ 0,16 GTC/an, soit moins de 1% de la production nouvelle; Smetacek, 1999).

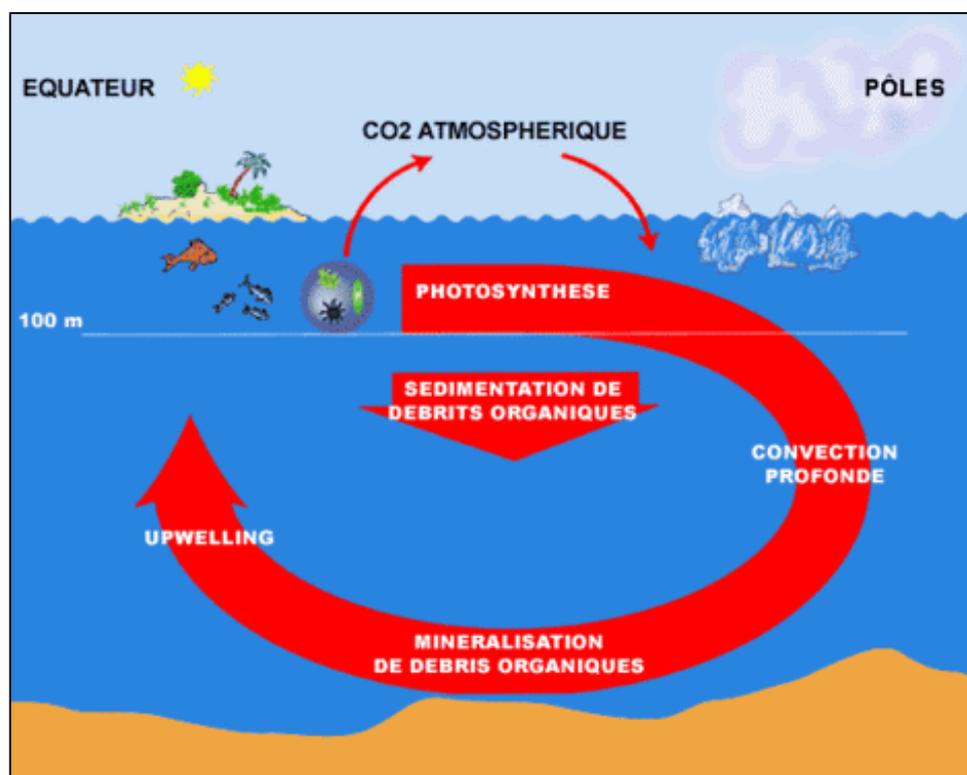


Figure 1: Le cycle du carbone dans l'océan (d'après Dandonneau, 1998)

A- 2 Cycle du carbone et réchauffement planétaire

Le bilan du CO₂ de l'océan a été en partie mesuré et modélisé. La quantité nette de CO₂ absorbée par l'océan est estimée à environ 2 GTC/an. Les schémas de circulation et d'autres facteurs physico-chimiques déterminent la solubilité du CO₂, les taux de transfert gazeux à la surface des mers et le transport en vrac du carbone dans les océans. Deux processus fondamentaux se superposent à ces effets : la fixation du carbone par photosynthèse et le dégagement de CO₂ par la

respiration. Il s'ensuit que la concentration en CO₂ de l'océan, en surface, est rarement en équilibre avec la teneur en CO₂ de l'atmosphère (Chen, 1992). Avec l'augmentation marquée des rejets de CO₂ dans l'atmosphère enregistrée depuis 200 ans, la quantité de dioxyde absorbée par les océans a elle aussi largement augmentée (Duplessy et Morel, 1990). Ce phénomène n'entraîne cependant pas une multiplication des organismes vivants parce que le carbone dont ils ont besoin est déjà présent en grandes quantités. Ce que nous ignorons actuellement, c'est de quelle façon cette augmentation de l'absorption de CO₂ est précisément liée à la circulation des eaux dans les océans. Une autre lacune essentielle de la connaissance du rôle des océans dans le cycle du carbone provient de la difficulté de calculer précisément dans quelle proportion le CO₂ s'échange entre l'air et la mer – et donc quelle quantité du dioxyde de carbone produit par l'activité humaine est absorbée par l'océan. En d'autres termes, existe-t-il une chance que les océans puissent nous préserver du réchauffement de la planète en absorbant l'excès de CO₂ que nous rejetons ? Enfin, une dernière question subsiste quant au devenir de la biomasse marine face à cette augmentation de carbone dans l'océan. Ce processus risque, à moyen ou à long terme, de changer les distributions, les tailles mais aussi les comportements des espèces vivantes dans la colonne d'eau. Au final, ce dérèglement pourrait générer un bouleversement de la chaîne alimentaire.

La production biologique, à la base de la pompe biologique, est en fait très variable selon les zones océaniques. Dans les eaux de surface Antarctique, les matières nutritives sont abondantes et bien que l'énergie solaire incidente soit très largement suffisante en été et au printemps, 20% seulement de sel nutritif est utilisé par le phytoplancton : c'est le paradoxe Antarctique (zone "High Nutrients and Low Chlorophyll"). En fait, les algues planctoniques poussent mal dans les milieux froids, turbulents, brassés par les vents violents. Le phytoplancton pousse mal, également, car il manque d'oligo-éléments, notamment le fer. Le fait que la concentration en fer constitue un facteur déterminant de la photosynthèse a conduit à imaginer qu'un apport de fer opéré dans l'hémisphère Sud durant les mois d'été pourrait permettre à de plus grandes populations de plancton d'absorber davantage de carbone atmosphérique, diminuant ainsi l'effet de serre. Quelques tentatives de fertilisation par le fer ont été effectuées dans plusieurs régions du Pacifique Equatorial (Coale et al., 1996; Martin et al., 1994) et dans l'océan Austral (Boyd et al., 2000). Les résultats sont très concluants en ce qui concerne l'observation d'un bloom du phytoplancton. Cependant, bien que le phytoplancton se développe mieux et absorbe plus de CO₂ dans un milieu enrichi en fer, le devenir du carbone organique reste inconnu (Boyd et al., 2000; Charette and Buesseler, 2000b; Coale et al., 1996). En outre, les espèces constituant le phytoplancton ne réagissent pas de la même manière à l'ajout de fer (Boyd et al., 2000; Coale et al., 1996; Martin et al., 1991). L'écosystème en est modifié et le changement de la composition du phytoplancton peut influencer celle des prédateurs (zooplancton) causant ainsi un risque écologique.

A- 3 Nouveau bilan de silicium dans l'océan

Le silicium (Si) dans l'océan a connu depuis quelques années un regain d'intérêt de la part des géochimistes et des biologistes. Son abondance contrôle le développement d'une partie du

phytoplancton, les diatomées principalement qui présentent un test siliceux (coquilles appelées frustules) et sont particulièrement abondantes dans les zones polaires. Ces diatomées, par la photosynthèse, interviennent dans le cycle du CO₂. Par ailleurs, l'épaisseur de ces frustules est inversement corrélée à l'abondance de fer dans le milieu, influant ainsi le cycle de la silice (Martin et Fitzwater, 1988; Tréguer et Jacques, 1992). Contrairement à ce qu'on pensait jusqu'à présent, ce n'est pas la quantité d'azote mais la disponibilité en Si sous forme d'acide silicique dans les eaux de surface qui limite très souvent la croissance du phytoplancton de plusieurs zones océaniques et côtières. De plus, en zones tempérées et polaires, les flux de carbone exportés vers les sédiments sont souvent supportés par ces diatomées. Pour ces raisons, comprendre et quantifier le cycle biogéochimique du Si est devenu une haute priorité (Tréguer et al., 1995).

A- 4 Les programmes scientifiques internationaux (JGOFS et PROOF)

Le programme international JGOFS (" Joint Global Ocean Flux Study ") est consacré à l'étude et à la quantification de la contribution de l'océan aux flux planétaires de carbone. L'approche dite biogéochimique des écosystèmes marins consiste à tenter de quantifier, y compris par modélisation mathématique, les différents flux de carbone dus aux organismes vivant (en priorité ceux à l'origine d'exportation et de séquestration en profondeur) et de comprendre les mécanismes et les processus qui en sont responsables. La biogéochimie complète l'étude du cycle du carbone par la prise en compte d'autres éléments associés au fonctionnement des écosystèmes marins, tels que l'azote, le phosphore, le silicium, voire le fer. En France, le programme PROOF ajoute à l'approche JGOFS l'étude d'un certain nombre de processus non uniquement biologiques contribuant aux flux de carbone, notamment dans le domaine des échanges océan-atmosphère.

B- Particules marines et traceurs en géochimie

Tout élément (sous forme dissoute ou associé aux particules) dans l'océan participe à diverses réactions chimiques et biologiques. A travers divers processus de transport dans la colonne d'eau, cet élément finit par sédimenter au fond. La durée de ce trajet, appelée " temps de résidence ", est très variable suivant les propriétés chimiques de cet élément (soluble ou réactif aux particules) et l'activité biologique rencontrée. Ainsi, un certain nombre d'élément chimique (radioactif ou non) sont utilisés comme traceurs afin de reconstituer les processus biogéochimiques qui ont lieu dans la colonne d'eau.

B- 1 Les particules marines

Bien que discrètes, les particules marines jouent un rôle important dans la régulation de la chimie de l'océan (Fig 2). Elles ont deux origines majeures : les continents (lithogène) et l'activité biologique (biogène). Les continents sont une source majeure de particules (d'origine naturelles ou anthropiques) pour l'océan. Par le biais des vents et des fleuves, un flux de 16 milliards de tonne

par an est déversé dans les océans. A cela s'ajoute des particules issues de l'activité biologique marine. Cette activité biologique dépend de l'apport des sels nutritifs, des courants marins (upwellings, tourbillons...) et de l'incidence lumineuse. En surface, les algues utilisent les sels nutritifs pour fabriquer de la matière organique via le processus de photosynthèse (voir paragraphe A- 1). Par la suite, ces algues sont broutées par le zooplancton et ainsi de suite le long de la chaîne alimentaire. Ainsi une partie des éléments chimiques sous forme dissoute se retrouvent sous forme de particules et finit par chuter au fond de la colonne d'eau. Ce flux de particules exportées est estimé à deux milliards de tonne par an. Ces particules marines diffèrent suivant leurs constitutions (densité) et leurs tailles. Elles varient de quelques centièmes de micromètres (colloïdes) à quelques dizaines de millimètres (agrégats). Les plus petites (0,6 à 60 μm) forment les particules en suspension et leur transport dépend beaucoup de la dynamique de la colonne d'eau. Leur vitesse de chute est estimée à quelques centaines de mètres par an. Les grosses particules ($> 60 \mu\text{m}$), moins abondantes, chutent rapidement (de l'ordre de 100 mètres par jour) et sont formées principalement de cadavres et de pelotes fécales : elles constituent l'essentiel du flux vertical (Jeandel, 1998; Minster, 1997).

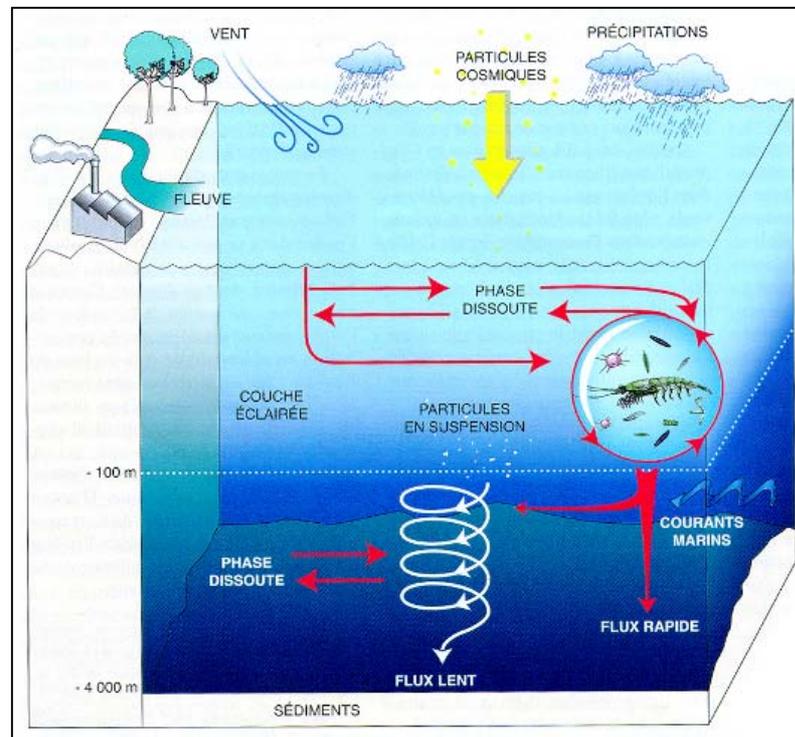


Figure 2: Origine et distribution des particules marines (d'après Jeandel, 1998)

B- 2 Le devenir de la matière exportée

Les flux verticaux de particules sont essentiels pour comprendre le devenir de la matière exportée vers le fond de la colonne d'eau. Dépendante de la production primaire dans la couche euphotique (là où la lumière pénètre et permet de fabriquer de la matière organique via l'activité

biologique), la production exportée, au-delà de la surface, est soumise à divers processus physiques, chimiques et biologiques.

Lors de la chute de particules marines, les courants advectifs et diffusifs (mouvements de masse d'eau) agissent dans la colonne d'eau et peuvent ainsi "déplacer" l'export de matière. D'autre part, ces mécanismes physiques sont également capables de maintenir des particules en suspension, lorsque celles-ci ont une densité assez faibles, prolongeant ainsi leur temps de résidence. D'un autre côté, quand ces courants deviennent trop élevés, une fragmentation des agrégats est possible et ainsi participent à la désagrégation de particules de taille plus petites. En-dehors de ces courants, l'évolution de la profondeur de la couche de mélange entre le jour et la nuit peut aussi influencer la chute de particules. En effet, en période nocturne, l'augmentation de l'épaisseur de cette couche empêche la descente de particules et les isolent en surface grâce à des mouvements turbulents. Seuls les larges agrégats chutant rapidement vers le fond peuvent échapper à cette réincorporation dans la couche de mélange (Gardner et al., 1995). Enfin, au fond de la colonne d'eau, la resuspension de sédiments dans la couche népheloïde, peut biaiser la déposition de particules exportées depuis la surface (Bacon and Loeff, 1989).

Des réactions chimiques peuvent aussi influencer la production exportée. Il s'agit, en général, de processus de dissolution, désorption, d'adsorption et de précipitation. Ces processus sont en général dépendant de conditions thermodynamiques mais aussi de la composition des particules.

A cela s'ajoute des mécanismes biologiques, non négligeable malgré la profondeur. Les particules chutant dans la colonne d'eau peuvent être consommées par des espèces pélagiques migrant le long de la colonne d'eau. En profondeur, on rencontre également une activité bactérienne susceptible de désagréger les particules (Sempéré et al., 2000).

Ainsi, ces remaniements entraînent la formation de particules en suspension et la reminéralisation (transfert vers la phase dissoute) d'une partie de ce matériel particulaire (Alldredge and Silver, 1988). Suivant les bassins océaniques, une partie de ce recyclage sert à alimenter les couches de surface lors de la remontée d'eau profonde, riches en sels nutritifs ("upwelling").

Dépendante de l'activité biologique en surface, la production exportée varie également dans le temps et l'espace. Grâce à l'apport de sels nutritifs du à la convection hivernale des masses d'eau (ou à la remontée d'eau profonde dans un deuxième temps), l'export de matière (lié à la production primaire) devient intense lors de fortes activités biologiques (appelée communément floraison ou "bloom" en anglais). Ce phénomène est, en général, présent au printemps et apparaît, par la suite, de façon aléatoire et bref. Dans la majeure partie de l'océan, la disponibilité des sels nutritifs est faible et limite la production primaire. Ces régions sont dites oligotrophes et le flux de matière est de l'ordre de quelques $\text{mg/m}^2/\text{j}$ (Bory et al., 2001). Dans les zones proches des continents et influencées par les "upwelling", les nutriments sont plus importants et la croissance du plancton n'est pas limitée. Ces régions dites eutrophes ont des flux de matière supérieurs à $1000 \text{ mg/m}^2/\text{j}$ (Antia et al., 1999). Quant aux zones frontales, les mécanismes physiques engendrés (advection, turbulence etc...) sont si complexes, qu'il est difficile d'estimer directement un flux de matière vertical. Présents dans des régions très localisées, ces processus sont caractérisés par plusieurs états trophiques variables dans le temps et l'espace. En outre, des études récentes ont montré que la

relation entre la productivité en surface et la production exportée était variable et dépendait également de la composition de la communauté phytoplanctonique (Buesseler, 1998).

B- 3 L'étude des flux et des stocks de matière dans la colonne d'eau

L'étude des flux et des stocks se fait, respectivement, à l'aide de pièges à particules et de pompes *in situ*. Elle permet :

- d'observer à l'échelle annuelle la variabilité de la production exportée
- de comprendre le couplage entre production à la surface et transfert de matière vers le fond de l'océan
- d'identifier le rôle respectif des effets hydrodynamiques et des processus biologiques dans les flux d'export

1- Les pièges à particules

Les pièges à particules sont des appareils utilisés pour collecter les particules au cours de leur chute verticale dans la colonne d'eau. Ces pièges sont fixés sur une ligne de mouillage qui peut être soit fixée au fond par un lest soit dérivante. Pour les pièges dérivants la ligne est libre et donc elle se déplace avec la masse d'eau dans laquelle elle est immergée. Ici, on s'intéressera uniquement à ce type de piège. Il s'agit d'entonnoirs d'environ 1 m de diamètre récoltant les particules qui sédimentent (supérieure à quelques dizaines de microns). A la base du cône, se trouve un carrousel de godets récoltant les particules pendant un temps défini à l'avance.

Ces instruments de mesure présentent certains inconvénients. Lors de la collecte de particules dans les godets, des organismes vivants (appelés "swimmers", en anglais) peuvent pénétrer de manière active dans les godets pour manger la matière présente et biaiser ainsi les mesures. Pour différencier les flux de matière entrés de façon passive et active dans le piège, un poison est ajouté dans les godets afin de trier la matière collectée. Par ailleurs, une solubilisation de la matière particulaire (comme le carbone organique) est souvent observée dans les pièges (Gardner et al., 1983). D'autres part, des biais hydrodynamiques influencent aussi les mesures de flux de matière. Lorsque les courants latéraux dépassent 10 cm/s, l'inclinaison des pièges devient significative, provoquant ainsi une perte d'efficacité de collecte des particules dans les godets (Gardner, 1996). Si les pièges sont trop proches de la surface, la turbulence de la couche de mélange, qui engendre une dispersion des particules, peut fausser l'estimation des flux sédimentant (Gardner et al., 1995). Près du fond, la remise en suspension des particules envahit la matière contenue dans les godets des pièges (Honjo et al., 1982). Enfin, une autre source d'erreur est due aux interférences hydrodynamiques liées à la géométrie des pièges. Des tests en mer et en laboratoire ont permis de comparer la quantité du flux vertical et la composition du matériel piégé en utilisant deux types de pièges à particules dérivants (Buesseler et al., 2000a) : les STST ("Surface-Tethered Sediment Trap") - utilisés régulièrement aux sites BATS (Bermuda Atlantic Time Series) et HOT (Hawaii Ocean Time Series) - et les nouveaux pièges NBST ("Neutrally

Buoyant Sediment Trap ” ; Valdes et al., 1997; Valdes et Price, 2000). Tous les deux sont de forme cylindrique mais leur comportement en mer diffèrent. Les NBST sont immergés dans la colonne d'eau et restent à une profondeur définie à l'avance. Les STST sont reliés par une bouée placée en surface et sont donc plus sensibles au problème de l'inclinaison des tubes collectant les particules : ils sont donc plus vulnérables aux courants que les NBST. D'autre part, ces études ont montrées qu'il n'y avait pas de différence majeure en ce qui concerne les flux de POC, de PON (Particulate Organic Nitrate) et de masse totale collectés par les STST et les NBST. Par contre, ils notent une différence significative dans la composition du matériel (^{234}Th et pelotes fécales) même lors de faibles courants horizontaux. Enfin, la géométrie du NBST réduit les flux actifs de matériel piégés apportés par les “ swimmers ” (Buessler et al., 2000a).

En tenant compte également des migrations verticales du zooplancton et de l'hétérogénéité des flux verticaux de particules dans l'océan, on voit qu'il est difficile de garantir l'efficacité des pièges. Ainsi les pièges profonds (> 1700 m) ont une précision de $\pm 25\%$ tandis que ceux déployés en surface, là où les courants sont plus intenses (< 1200 m), ne collectent que 35 à 80% du flux de particules (Bacon, 1996). La méthode la plus efficace pour garantir la validité des mesures est celle apportée par la comparaison des flux de ^{234}Th modélisés avec ceux mesurés dans les pièges (voir paragraphe C- 3).

2- Les pompes *in situ*

Elles permettent de filtrer d'importants volumes d'eau de mer et de recueillir des particules en suspension, dont la taille dépend de la porosité des filtres utilisés. Ces pompes sont fixées sur un câble et placées à une profondeur voulue. L'avantage de cette technique de mesure vient du fait que l'on connaît parfaitement le volume filtré (précision de 5 %), ce qui permet de déterminer le stock de particule mais pas le flux. Cependant, cette méthode induit un fractionnement des particules au niveau du filtre et les mesures peuvent être aussi biaisées par le type de filtre utilisé (Moran et al., 1999).

B- 4 Les traceurs chimiques marins

Comme on vient de le voir, les espèces chimiques dissoutes dépendent de la dynamique de la colonne d'eau. Elles permettent de suivre le transport des masses d'eau : ce sont les traceurs de la circulation océanique. Cependant, la plupart des éléments chimiques sont aussi affectés par les processus biogéochimiques. Parmi cela, on s'intéressera seulement ici aux traceurs radioactifs.

Les propriétés chimiques d'un isotope radioactif étant identiques à celles d'un isotope stable, un radio-isotope se comporte comme un atome stable jusqu'à ce qu'il se désintègre. On distingue les radioactivités de type α (émission d'un noyau d'hélium), β^- (émission d'un électron), β^+ (émission d'un positron) et γ (émission d'un photon de haute énergie). Les éléments radioactifs se caractérisent par leur durée de demi-vie ou période radioactive ($T_{1/2}$), par la nature et l'énergie des rayonnements qu'ils émettent en se désintégrant. Ces propriétés sont utilisées pour la datation en géologie ou pour

la mise en œuvre de traceurs radioactifs. La plupart des isotopes radioactifs existant à l'état naturel appartiennent à trois séries de transformations radioactives (celle du thorium; celle de l'uranium et celle de l'actinium). L'origine des radionucléides, nucléides instables, remonte à l'époque de la formation du système solaire, ou s'explique de manière marginale par l'action des rayons cosmiques.

Depuis les années 60, ces nouveaux traceurs ont permis d'accroître nos connaissances en océanographie. Dans la nature, on trouve de nombreux éléments radioactifs. Certains sont présents depuis la formation de la Terre et se désintègrent lentement. D'autres sont de vie courte et sont donc plus jeunes. Ces derniers sont issus soit du bombardement cosmique (^{14}C), soit de la désintégration d'isotopes radioactifs à vie longue comme l'uranium 238, 235 et le thorium 232 (voir paragraphe B-3). L'apport d'isotopes radioactifs dans les océans a ainsi permis d'étudier le mélange des masses d'eau, la formation d'eau profonde et des courants de fond (Broecker and Peng, 1982).

Une autre catégorie de traceurs est issue de l'activité humaine et se répandent dans l'environnement : le ^{14}C d'origine nucléaire, le tritium et les CFC. Contrairement aux traceurs naturels, ils permettent de suivre les régimes transitoires de l'océan. Cependant l'interprétation de ces données est ardue car il est nécessaire de faire la différence entre les variations de concentrations dues à l'invasion progressive de ces traceurs dans l'océan et la variation naturelle des transports océaniques (Broecker and Peng, 1982).

C- Utilisation du thorium en géochimie

C- 1 La radioactivité dans l'océan

Dans la nature, la plupart des noyaux d'atomes sont stables. Cependant, certains atomes ont des noyaux instables, ce qui est dû soit à un excès de protons ou de neutrons, soit à un excès des deux. Ils sont dits radioactifs et sont appelés radio-isotopes ou radionucléides. Les noyaux d'atomes radioactifs se transforment spontanément en d'autres noyaux d'atomes, radioactifs ou non. Ainsi, de noyaux radioactifs en noyaux radioactifs, l'uranium 238 est finalement transformé en une forme stable, le plomb 206. Cette transformation d'un atome radioactif en un autre atome est appelée chaîne de désintégration (Figure 3). Elle s'accompagne d'une émission de différents types de rayonnements (alpha, bêta et gamma). Un élément chimique peut donc avoir à la fois des isotopes radioactifs et des isotopes non radioactifs. Par exemple, le carbone 12 n'est pas radioactif, alors que le carbone 14 l'est. Etant donné que la radioactivité ne concerne que le noyau et pas les électrons, les propriétés chimiques des isotopes radioactifs sont les mêmes que celles des isotopes stables. L'activité (mesurée en Becquerel – Bq i.e. une désintégration par seconde) d'un échantillon radioactif diminue avec le temps du fait de la disparition progressive des noyaux instables qu'il contient. La désintégration radioactive d'un noyau donné est un phénomène aléatoire. On peut cependant donner pour chaque isotope radioactif une période radioactive ou demi-vie ($T_{1/2}$) qui est le temps au bout duquel la moitié des atomes radioactifs initialement présents a disparu par transformation spontanée.

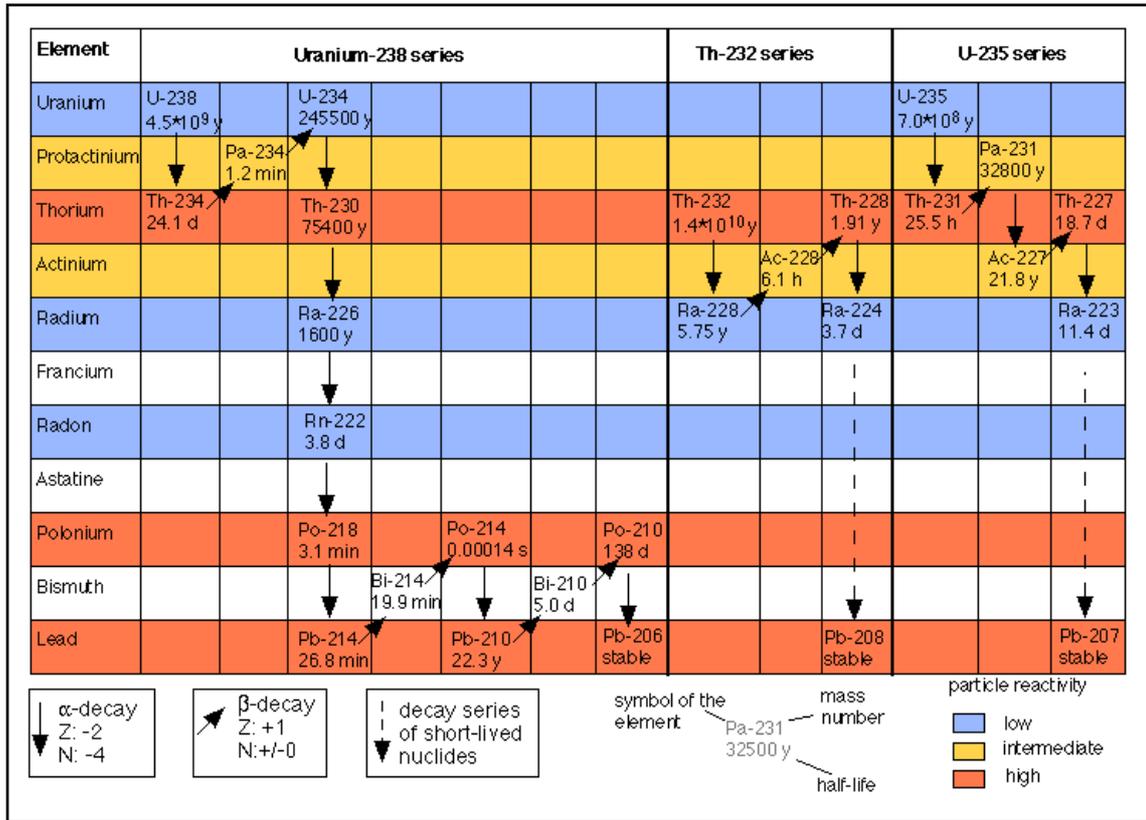


Figure 3: Chaînes de décroissance radioactive de U/Th (M. Rutgers van der Loeff, communication personnelle)

Lors de la formation de la Terre, il y a environ 4,5 milliards d'années, la matière comprenait des atomes stables et instables. Mais depuis, la majorité des atomes radioactifs se sont désintégrés et la plupart d'entre eux ont fini par atteindre la stabilité. Cependant, il existe toujours quelques atomes radioactifs naturels :

- les radio-isotopes caractérisés par une très longue demi-vie comme l'uranium 238 (4,5 milliards d'années) ou le thorium 232 (14 milliard d'années). Ils n'ont pas encore eu le temps de tous se désintégrer depuis qu'ils ont été créés.
- les descendants radioactifs des précédents comme le radium 226 qui est en permanence régénéré après désintégration de l'uranium 238. Le radium 226 se transforme régulièrement en un gaz lui même radioactif, le radon 222.
- les radio-isotopes créés par l'action des rayonnements cosmiques sur certains noyaux d'atomes. C'est le cas, par exemple, du carbone 14 qui se forme en permanence dans l'atmosphère.

Ces radio-isotopes naturels sont présents sur toute la planète, dans l'atmosphère (carbone 14, radon 222), dans la croûte terrestre (uranium 238 et uranium 235, radium 226...) et dans notre alimentation (potassium 40). Les propriétés chimiques d'un isotope radioactif étant identiques à celles d'un isotope stable, un radio-isotope se comporte comme un atome stable jusqu'à ce qu'il se désintègre. Un radio-isotope peut donc servir de traceur.

Du point de vue du devenir des radionucléides dans l'environnement, l'écosystème marin peut être schématiquement divisé en différents réservoirs au sein desquels les radionucléides introduits auront des comportements spécifiques en terme de transport et d'échange :

- l'eau : en surface, elle transporte et disperse les radionucléides à court terme. Les vitesses de déplacement instantanées peuvent y atteindre 5 m/s.
- les sédiments et les particules : les particules les plus fines qui restent longtemps en suspension dans l'eau de mer peuvent se déplacer sur des échelles de temps de l'ordre 1 à 10 ans. Les plus grosses coulent plus vite et ont un temps de résidence dans l'eau de 5 à 50 jours. Les sédiments en revanche ont généralement des temps de transit très lents et des capacités de fixation, variables selon les radionucléides, mais de 100 à 10 millions de fois plus importantes que celles de l'eau de mer. Les sédiments peuvent ainsi stocker la radioactivité pendant de longues périodes, et représenter une source secondaire lorsque la radioactivité de l'eau diminue.
- les espèces vivantes : elles forment l'essentiel des voies d'atteinte pour l'homme. Leur capacité de fixation varie en fonction du métabolisme particulier à chaque radionucléide et du mode de vie de chaque espèce.

C- 2 Le cycle du thorium dans l'océan

Dans le milieu marin, les différents éléments des familles radioactives naturelles de l'uranium et du thorium peuvent être classés en deux groupes (Figure 3) : ceux qui sont solubles dans l'eau de mer et ceux qui sont réactifs vis à vis des particules, extraits de la colonne d'eau par des processus chimiques et biologiques (adsorption, agrégation, précipitation). Cette disparité de comportements chimiques entraîne des ruptures dans les chaînes radioactives et par conséquent des déséquilibres radioactifs dans les phases dissoutes et particulaires présentes dans le milieu marin. Comme les isotopes radioactifs instables tendent à se rééquilibrer pour devenir stable, on dispose de chronomètres utiles pour étudier les différentes cinétiques de processus présents dans la colonne d'eau. Le choix de ces éléments, en tant que traceurs, dépend de leur source (atmosphérique, continentale ou marine) et de leur demi-vie. A chaque processus rapide sera associé un traceur à demi-vie courte et vice versa.

Ainsi, il est apparu que l'étude des déséquilibres radioactifs liés aux chaînes de désintégration de l'uranium et du thorium sont des sources importantes d'informations sur les particules marines. Dans ce travail, on s'intéressera aux isotopes de l'uranium (^{238}U et ^{234}U) et à ceux du thorium (^{234}Th , ^{232}Th et ^{230}Th).

1- L'uranium

Les isotopes naturels de l'uranium, ^{238}U ($T_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ ans), ^{235}U ($T_{1/2} = 7 \cdot 10^8$ ans) et ^{234}U ($T_{1/2} = 2,5 \cdot 10^5$ ans), sont issus de l'érosion de la croûte continentale et forment un composé stable en milieu aqueux (le carbonate d'uranyle). L'isotope 238 est le plus abondant (99%). Transporté par les fleuves, l'uranium est présent dans les océans sous forme dissoute. De par sa forme chimique, il

est relativement inerte par rapport aux particules. Les puits principaux de l'uranium étant compensés par l'apport des rivières, on estime la distribution de l'uranium dans l'océan à l'état stationnaire. L'uranium est donc un élément conservatif dans l'océan variant seulement avec la salinité et sa concentration est de l'ordre de 3,1 ppb (Chen et al., 1987). Comme sa période radioactive est longue par rapport au temps de mélange de l'océan (1000 ans), la concentration de l'uranium est considérée comme homogène dans tous les bassins océaniques.

2- Le thorium

Bien que les isotopes du thorium présentent des demi-vie différentes : ^{234}Th ($T_{1/2} = 24,1$ jours), ^{232}Th ($T_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}$ ans) et ^{230}Th ($T_{1/2} = 7,5 \cdot 10^4$ ans), ils sont tous très fortement réactifs vis-à-vis des particules dans le milieu marin. Dans l'eau de mer, le thorium est présent sous forme d'oxyde $\text{Th}(\text{OH})_4$ et il s'adsorbe sur toute les surfaces solides. L'isotope 232 est le plus abondant et il est apporté à l'océan sous forme détritique par les fleuves et l'atmosphère. Les deux autres isotopes sont produits *in situ* (sous forme dissoute) par décroissance radioactive de leur père l'uranium.

Le ^{232}Th , provenant de poussières terrigènes, est directement associé aux particules dans l'océan. Il est transporté le plus souvent par la matière détritique. Dans la croûte terrestre sa concentration est de l'ordre de 10,7 ppm mais dans l'eau de mer, elle est inférieure à 0,7 ppt (Banner et al., 1990; Chen et al., 1987). Ainsi, cet isotope est utilisé en géochimie marine afin de quantifier les apports dits lithogéniques (provenant de l'érosion des roches).

Le ^{234}Th et le ^{230}Th sont issus respectivement de la désintégration radioactive de l' ^{238}U et l' ^{234}U par émission alpha. Les concentrations de l' ^{238}U et l' ^{234}U étant constantes dans l'océan, ces nucléides représentent des sources homogènes de ^{234}Th et de ^{230}Th dans la colonne d'eau. Ces isotopes du thorium sont donc produits en solution et quittent rapidement l'eau de mer en se fixant sur les particules marines. Sous cette forme, ils deviennent des traceurs de la matière particulaire. De ce fait, l'utilisation des déséquilibres U/Th permet d'étudier :

- la vitesse de chute des particules et l'étalonnage des pièges à particules (Bacon and Anderson, 1982; Bacon et al., 1985; Buesseler, 1991; Buesseler and Sholkovitz, 1987; Gardner, 1996)
- l'estimation de la production exportée (Buesseler et al., 1998; Coale and Bruland, 1987; Rutgers van der Loeff et al., 1997; Schmidt et al., 1992)
- les processus d'interaction entre la solution et les particules marines (Baskaran et al., 1992; Moran and Buesseler, 1992) la ventilation des eaux intermédiaires et profondes (Moran et al., 1997; Rutgers van der Loeff and Berger, 1993; Volger et al., 1998)

C- 3 Modèles de transport du thorium dans la colonne d'eau

1- Le modèle de “ scavenging ” irréversible du ^{234}Th

Pour quantifier les flux de matière dans l'océan, les isotopes du thorium sont utilisés comme des chronomètres afin d'évaluer une vitesse de chute des particules et les quantités transportées de la surface vers le fond.

L'isotope “ courte période ” (le ^{234}Th) peut être utilisé comme tel grâce à la décroissance radioactive du nucléide père, l' ^{238}U . En géochimie marine, on utilise un modèle en boîte, avec une adsorption irréversible, pour schématiser le transport du ^{234}Th dans la colonne d'eau (Figure 4; Coale and Bruland, 1985).

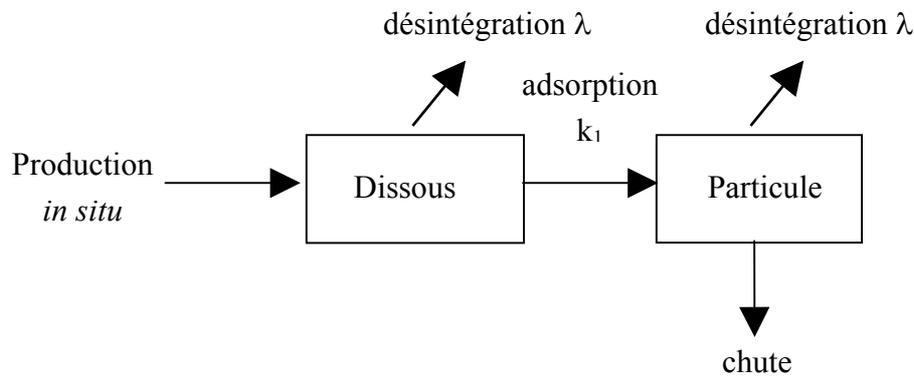


Figure 4: Modèle de transport du ^{234}Th dans le cas de l'adsorption irréversible

Cette méthode est basée sur le fait que l' ^{238}U est homogène dans l'océan, corrélé avec la salinité et ne réagit pas avec les particules alors que son fils, le ^{234}Th , s'adsorbe rapidement sur toutes les surfaces des particules et coulent avec elles. Dans la fraction dissoute, la concentration du ^{234}Th dépend :

- de sa vitesse de production par l' ^{238}U , appelée aussi l'activité de l' ^{238}U ($P_{^{234}\text{Th}} = \lambda_{^{238}\text{U}}^{238}\text{U}$)
- de sa vitesse de désintégration, appelée l'activité du ^{234}Th dissous ($\lambda_{^{234}\text{Th}}^{234}\text{Th}_d$)
- et de sa fixation sur les particules ($J_{\text{Th}} = -k_1^{234}\text{Th}_d$ où k_1 représente la constante de temps de la fixation du thorium appelé aussi “ scavenging ” en anglais)

Ainsi, en négligeant les termes d'advection et de diffusion, l'équation de conservation du ^{234}Th en solution s'écrit :

$$\frac{d^{234}\text{Th}_d}{dt} = P_{^{234}\text{Th}} - \lambda_{^{234}\text{Th}}^{234}\text{Th}_d - k_1^{234}\text{Th}_d \quad (1)$$

La concentration du Th particulaire ($^{234}Th_p$) dépend, quant à elle, de :

- la vitesse de fixation du ^{234}Th dissous sur les particules ($J_{Th} = -k_1^{234}Th_d$)
- la vitesse de désintégration du ^{234}Th particulaire ($-\lambda_{234Th}^{234}Th_p$)
- le flux de ^{234}Th transporté sur les particules qui chutent ($F_{Th} = -V \frac{\partial^{234}Th_p}{\partial z}$)

En négligeant toujours les termes d'advection et de diffusion, l'équation du ^{234}Th particulaire s'écrit donc :

$$\frac{d^{234}Th_p}{dt} = k_1^{234}Th_d - \lambda_{234Th}^{234}Th_p - V \frac{\partial^{234}Th_p}{\partial z} \quad (2)$$

A l'état stationnaire ($\frac{\partial^{234}Th}{\partial t} = 0$), on peut déterminer la vitesse de fixation du ^{234}Th à partir de l'équation (1). Ainsi, ce flux de fixation sur les particules est égal à la différence entre le flux de production radioactive et le flux de désintégration radioactive du ^{234}Th . Ces termes sont connus par des mesures de concentrations (ou d'activités) du ^{234}Th et de ^{238}U .

En sommant les équations (1) et (2), on obtient l'équation de transport du ^{234}Th total ($^{234}Th_t$). A l'état stationnaire, on a :

$$\frac{d^{234}Th_t}{dt} = P_{234Th} - \lambda_{234Th}^{234}Th_t - V \frac{\partial^{234}Th_p}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

$$F_{Th} = V \frac{\partial^{234}Th_p}{\partial z} = \lambda_{234Th} \times (^{238}U - ^{234}Th_t) \quad (4)$$

Ainsi, à l'aide des profils du ^{234}Th en fonction de la profondeur et de l'équation (4), le modèle de scavenging, à l'état stationnaire, nous permet d'estimer aisément le flux du ^{234}Th particulaire exporté vers le fond de la colonne d'eau (terme F_{Th}). Ce modèle est très utilisé car il permet de connaître le flux net de ^{234}Th sur les particules et d'estimer un flux de carbone exporté vers le fond.

2- Estimation des flux de ^{234}Th et calibration des pièges à particules

En intégrant les mesures du déséquilibre de ^{234}Th (par rapport aux activités de ^{238}U) en surface (de 50 à 200 m) et à l'aide du modèle décrit ci-dessus, on peut déduire un flux de ^{234}Th exporté. Cependant, cette méthode est réduite à prédire des flux de particules sortant de la couche de surface. En dessous, ces flux diminuent rapidement avec la profondeur (Bishop et al., 1980). De

plus, ce calcul n'est pas toujours valide près des marges océaniques caractérisées par des processus de scavenging, d'advection latérale et de mélange des eaux (Baskaran et al., 1996).

En utilisant cette méthode, Buesseler et al. (1994) prédisent un faible flux de ^{234}Th dans les eaux oligotrophes de BATS (Atlantique Nord) alors que les pièges enregistrent des valeurs égales à $290 \pm 15 \text{ dpm/m}^2/\text{j}$. Ils expliquent cette différence par le fait que lors des périodes de faibles exports, les pièges sur-collectent alors qu'ils sous-collectent pendant les périodes de forts exports de particules. Dans une étude menée dans le Pacifique Equatorial, un modèle de ^{234}Th hors état stationnaire (comprenant la remontée d'eau profonde et l'advection méridionale des eaux) montre que les flux modélisés au dessus de 150 m de profondeur sont plus faibles que ceux mesurés dans les pièges (Buesseler et al., 1995; Murray et al., 1996). Vers 150-200 m, ces flux sont similaires.

Une des questions, au sujet de la méthode du ^{234}Th , concerne les échelles de temps appropriées pour faire les mesures de flux. En utilisant un modèle non stationnaire et des séries temporelles de ^{234}Th , la prédiction du flux de ^{234}Th exporté pendant la période de mesures est meilleure (2 à 5 jours est suffisant; Buesseler et al., 1994).

3- Estimations des flux de carbone exportés

La méthode du ^{234}Th , décrite ci-dessus, est utilisée pour calculer un flux de carbone organique (POC) en multipliant le flux du ^{234}Th avec le rapport $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ des particules chutant vers le fond et déterminé à partir des pièges, des pompes *in situ* ou des bouteilles Niskin. Ces flux de POC sont, par la suite, comparés à ceux mesurés directement dans les pièges. Cependant, cette approche connaît des incertitudes telles que la variabilité temporelle, les termes de transports (Buesseler et al., 1992; Buesseler et al., 1994 ; Wei and Murray, 1992) et surtout le choix du rapport $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ (Buesseler et al., 1995; Michaels et al., 1994).

L'estimation du POC exporté à partir du ^{234}Th suppose que le ^{234}Th soit distribué de façon analogue au carbone organique parmi les différents types de particules tombant vers le fond (composition, vitesse de chute). Face à cela, des questions subsistent. Comment se comporte l'absorption du ^{234}Th par rapport aux particules disponibles ? Les rapports $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ varient par type de particules - ceux des petites particules étant supérieurs à ceux des grosses - mais de quelle ordre de grandeur ? Les particules collectées à l'aide de pompes *in situ* sont elles représentatives du réservoir de particules participant à l'export ? Des études récentes ont déjà montrées que les rapports $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ diffèrent entre les mesures de pièges et d'eau de mer filtrée. A NABE, ces valeurs varient en moyenne d'un facteur 2 sur 6 semaines (Tableau 1).

Période de déploiements	Profondeur (m)	POC/ ²³⁴ Th filtré (μmol/dpm)	POC/ ²³⁴ Th piégé (μmol/dpm)
1	150	15,0	3,9
	300	10,6	2,4
2	150	11,8	5,9
	300	8,0	3,6
3	150	8,9	7,4
	300	7,9	4,0

Tableau 1 : Rapport POC/²³⁴Th à partir des pompes *in situ* et des pièges à particules déployés à 2 profondeurs sur 3 périodes à NABE (North Atlantic Bloom Experiment ; Buesseler et al., 1992)

En ce qui concerne les valeurs de POC, les concentrations sont élevées en surface (production biologique) et diminuent en profondeur à cause de la reminéralisation. Bien que des modèles récents prennent en compte les termes dynamiques dans le déséquilibre du ²³⁴Th en surface, la reminéralisation ne l'est pas. En outre, les "swimmers" contiennent peu de ²³⁴Th comparé aux concentrations de POC impliquant un rapport POC/²³⁴Th élevé dans les pièges si ces derniers se sont pas supprimés.

De plus, les mêmes remarques concernant le flux de ²³⁴Th restent valables. Par conséquent, les flux de POC exporté pourraient être fortement erronés si les flux de ²³⁴Th sont incorrects (même en supposant que les rapports POC/²³⁴Th soient bien mesurés et modélisés).

4- Modèle réversible du ²³⁰Th dans la colonne d'eau

De nombreuses études ont démontré que le modèle irréversible ne permet de décrire correctement le comportement du ²³⁰Th (Bacon and Anderson, 1982). La modélisation des données de ²³⁰Th implique une absorption réversible (terme k_1) sur les particules ainsi que des processus d'agrégation et de désagrégation entre les petites et les grosses particules (Figure 5). In fine, ce modèle s'applique aussi avec le ²³⁴Th. Toutefois, on préfère souvent utiliser le modèle irréversible pour ce dernier car on ne s'intéresse qu'aux flux nets.

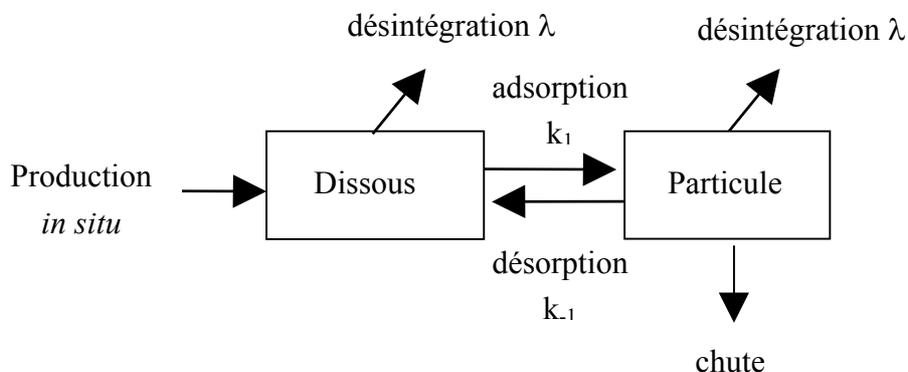


Figure 5: Modèle de transport du ²³⁰Th dans le cas de l'adsorption réversible

Dans le modèle réversible, les équations de conservation du ^{230}Th (dissous/petites particules) sont modifiées pour faire apparaître un terme de redissolution du thorium particulaire :

$$\frac{d^{230}\text{Th}_d}{dt} = P_{^{230}\text{Th}} - k_1^{230}\text{Th}_d + k_{-1}^{230}\text{Th}_p \quad (5)$$

$$\frac{d^{230}\text{Th}_p}{dt} = k_1^{230}\text{Th}_d - k_{-1}^{230}\text{Th}_p - V \frac{\partial^{230}\text{Th}_p}{\partial z} \quad (6)$$

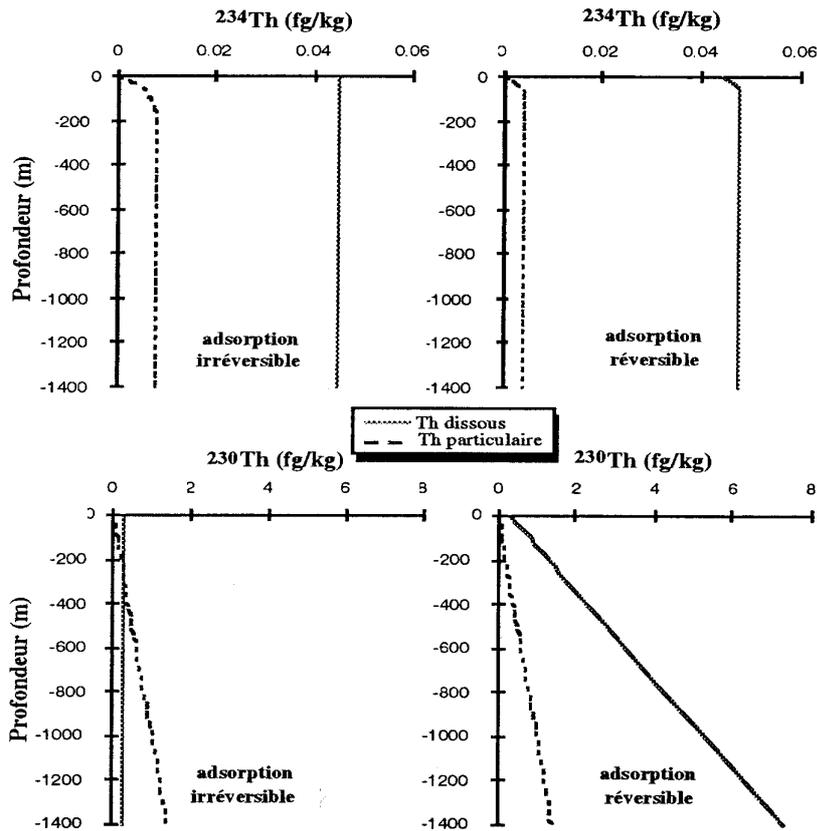


Figure 6: Profils de ^{234}Th et de ^{230}Th dissous et particulaire modélisés pour une adsorption irréversible ($k_1 = 0,005 \text{ j}^{-1}$) et réversible ($k_1 = 0,005 \text{ j}^{-1}$ et $k_{-1} = 0,025 \text{ j}^{-1}$)

La Figure 6 montrent les différences obtenues en utilisant les deux types de modèles. Dans le cas du ^{230}Th , la fraction dissoute augmente de façon linéaire avec la profondeur comme les valeurs observées dans le Pacifique Nord (Nozaki et al., 1981; Roy-Barman et al., 1996). Pour la fraction particulaire, la prise en compte des processus d'échanges entre les phases dissous/particules dans le modèle réversible ne changent pas le profil des données. Cependant, dans les bassins océaniques où le mouvement des masses d'eau est important, ce modèle de transport du ^{230}Th devient inefficace pour prédire les concentrations au fond de la colonne d'eau (Moran et al., 1997; Rutgers van der Loeff and Berger, 1993; Volger et al., 1998).

D- Les zones étudiées

Pour la communauté scientifique, l'évolution de la pompe biologique dans l'océan (et par conséquent le flux vertical de carbone) est devenue un intérêt majeur pour étudier le devenir du carbone face au réchauffement planétaire. Afin de mieux contraindre le transport des particules marines impliquées dans les cycles biogéochimiques, les isotopes du thorium sont devenus un outil essentiel. Pour cela trois régions océaniques ayant des caractéristiques distinctes ont été étudiées dans cette thèse : la mer de Barents, l'océan Austral et la mer Méditerranée.

La mer de Barents est une zone peu profonde (région dite de “ marges ”) où les transports horizontaux et verticaux de la matière rendent les mesures de flux de particules très complexes. Ici le thorium peut apporter des éléments de réponse quant aux mesures de flux verticaux de la matière par les pièges à particules et aussi pour étudier l'influence de la glace de mer et de la communauté planctonique sur l'export de carbone. Dans le secteur Indien de l'océan Austral, les processus physiques engendrés par la convergence de trois fronts rendent les études biogéochimiques complexes. Les isotopes du thorium peuvent ici aussi nous éclairer sur les mécanismes de ventilation d'eau profonde mais aussi sur la dynamique des particules dans la colonne d'eau et les interactions dissous/particules. Plus proches de nous, la mer Méditerranée est caractérisée comme un “ modèle réduit d'océan ”. Très influencé par les apports atmosphériques, le sort des polluants anthropiques dans l'écosystème marin est devenu un enjeu primordial pour les scientifiques. Les isotopes du thorium sont une source d'information pour mieux comprendre le devenir de la matière dans la colonne d'eau. En outre, ils permettent de réajuster les apports de flux de particules continentales.

D- 1 La mer de Barents

Cette région de l'Arctique est une des zones les plus sensibles aux variations climatiques. De récentes observations ont révélé une variabilité de l'épaisseur des glaces de mer recouvrant l'océan glacial Arctique ainsi qu'une influence notable du réchauffement important de la couche d'eau Atlantique (Rothrock et al., 1999). Peu profonde et riche en apports fluviaux, la mer de Barents est une des plus grandes zones de ressources halieutiques. Ainsi, les risques liés à un bouleversement climatique dans l'hémisphère Nord sont importants et nécessitent des connaissances plus approfondies dans le domaine océanographique.

1- Hydrographie de la mer de Barents

La mer de Barents est une région de l'Arctique peu profonde (profondeur moyenne de 200 m) située à l'Est de l'Atlantique Nord. Cette zone est caractérisée par des conditions hydrographiques et de couverture de glace très variables dans le temps et l'espace (Loeng, 1991; Loeng et al., 1997).

Cette région est caractérisée par deux masses d'eau. L'eau Atlantique pénétrant dans le bassin par le Sud-Ouest et l'eau Arctique s'écoulant par le Nord-Est. Elles sont séparées par le Front Polaire (PF) dont la position varie suivant les saisons et les années (chaudes ou froides). Au Nord de ce PF, la mer de Barents est périodiquement couverte de glace. La limite de bordure de la glace de mer (MIZ en anglais et souvent proche du PF) est l'unique système frontal dans cette région (Wassmann et al., 1999) (Figure 7).

Les caractéristiques physiques de la mer de Barents font de ce site une zone propice à l'étude de l'impact des apports du plateau continental ("shelf" en anglais) et de la présence de glace de mer sur les flux de matière. De plus, dans cette région les courants latéraux sont faibles, ce qui facilite la compréhension des flux verticaux de particules.

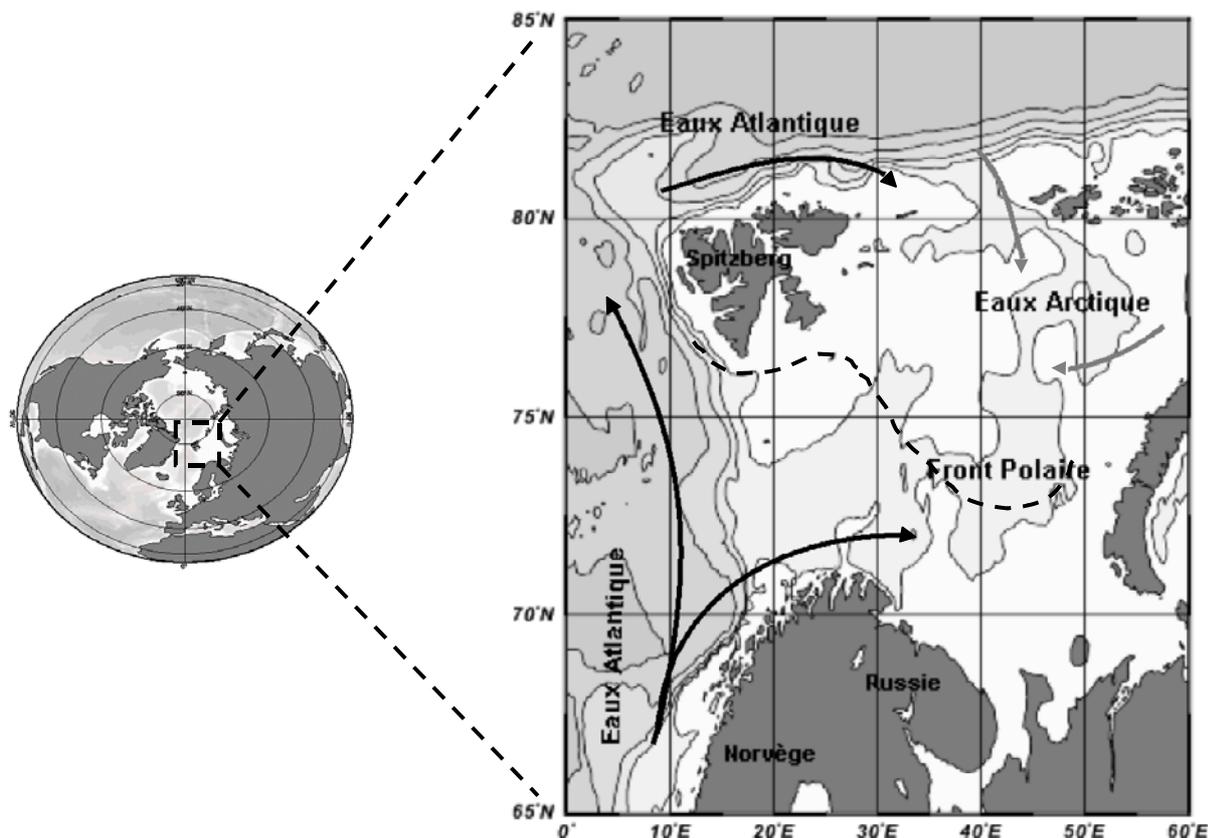


Figure 7: Carte des principales masses d'eau et du Front Polaire en mer de Barents (d'après Falk-Petersen et al. 2000)

2- La productivité en mer de Barents

L'océan Arctique a longtemps été considéré parmi les zones les plus oligotrophes au monde à cause de sa couverture de glace quasi permanente et de sa production biologique courte. Cependant des études ont montré que certaines régions connaissent un fort taux de production biologique (Luchetta et al., 2000; Wassmann et al., 1990).

La mer de Barents est une des zones de l'océan Arctique les plus productives (Wassmann et al., 1999). La production primaire varie entre 18 et 23 gC m⁻² an⁻¹ entre la partie Nord et Sud de la mer de Barents (Wassmann and Slagstad, 1993). L'absence de mécanismes physiques intenses dans

cette région, n'empêche pas une forte variabilité temporelle et spatiale des flux verticaux de matière biogène. En effet, l'activité biologique est très liée à la présence de glace de mer en surface et donc aux conditions de luminosité (photosynthèse) ainsi qu'à l'apport de nutriments.

Les recherches menées par l'équipe de P. Wassmann en mer de Barents, pendant la période 1984-1993, ont montré que les blooms phytoplanctoniques et donc la production primaire sont localisés dans le temps et l'espace et suivent la bordure de glace (MIZ) (Wassmann et al., 1999). Du printemps à l'été, les eaux en mer de Barents se stratifient le long du Front Polaire et de la zone couverte de glace. Cette stratification est due principalement à la radiation solaire ainsi qu'à la fonte de la couverture de glace. Ces eaux, riches en sels nutritifs, connaissent alors un rapide bloom phytoplanctonique suivi par une diminution de nutriments. Le cycle biogéochimique en mer de Barents et dans la MIZ est par conséquent dépendant des eaux Atlantique et Arctique, des conditions météorologiques (notamment le vent) et de la présence de glace de mer durant le dernier hiver (Slagstad and Wassmann, 1997).

D- 2 Le secteur Indien dans l'océan Austral

1- Description océanographique de la zone

L'océan Austral occupe 20 % de la surface totale de l'océan mondial et constitue la voie essentielle par laquelle les océans communiquent entre eux. En raison de son importance dans le bilan global du carbone, cette région a largement été étudiée au cours des dix dernières années. Les teneurs en CO₂ pourraient être en effet réduites si les ressources nutritives étaient totalement utilisées. De plus, l'évolution spatiale et temporelle de cette zone HNLC a une influence cruciale dans l'étude du carbone à l'échelle mondiale.

Le secteur Indien de l'océan Austral s'étend de 40° à 100° de longitude Est et de 40° à 60° de latitude Sud. Ce secteur est divisé en quatre bassins (Crozet, Sud-Australien, Enderby et Sud-Indien) et comporte deux grands plateaux (Crozet et Kerguelen). Seul le bassin de Crozet (où se trouve notre zone d'étude) retiendra notre attention.

La circulation du secteur Indien de l'océan Austral est directement influencée par la circulation atmosphérique, la topographie des fonds sous-marins et la répartition des masses continentales (Park and Gamberoni, 1995). L'influence des vents dominants d'Ouest sur les masses d'eau se traduit par la présence du Courant Circumpolaire Antarctique (ACC) situé entre 40° et 65° de latitude Sud. Son transport est estimé à 130 Sv (1 Sv = 10⁶ m³ s⁻¹) et sa vitesse moyenne est d'environ 25 cm s⁻¹ (Park et al., 1993). Ses caractéristiques font de ce courant un des plus forts de l'océan mondial et son action est sensible jusqu'à 3000m de profondeur. En raison de la présence des plateaux des Iles Crozet et Kerguelen, la veine principale de l'ACC atteint sa position la plus septentrionale dans ce secteur en jouxtant la limite sud du gyre Subtropical centré sur le bassin de Crozet. Ainsi, la zone frontale Nord de Crozet (zone d'étude) forme une région des plus dynamiques de tout l'océan Austral comme le montre les données de TOPEX-POSEIDON (Park and Gamberoni, 1995). La zone d'étude présente trois fronts hydrologiques (le Front

Sub-Antarctique : SAF, le Front Subtropical : STF et le Front du courant de retour des Aiguilles : AF) resserrés au voisinage du bassin Crozet-Kerguelen (sur 150-200km). Cette zone est donc le siège de forts gradients (Park et al., 1993). Le site est donc idéal pour étudier les processus géochimiques dans une structure frontale à mésoéchelle (Figure 8).

La circulation océanique profonde est liée à la production et à l'écoulement de l'eau Antarctique de fond (AABW). Cette masse d'eau froide et très dense se retrouve dans les grands bassins de l'océan Austral à des profondeurs supérieures à 3000 m. Le mécanisme de formation de l'AABW fait intervenir les eaux de surface hivernales (froides et peu salées) et l'eau Antarctique circumpolaire (plus chaude et plus salée). Les deux sources principales de l'AABW qui approvisionnent la circulation profonde sont la mer de Weddell et la mer de Ross. Le plateau continental de la Terre Adélie constitue une source secondaire.

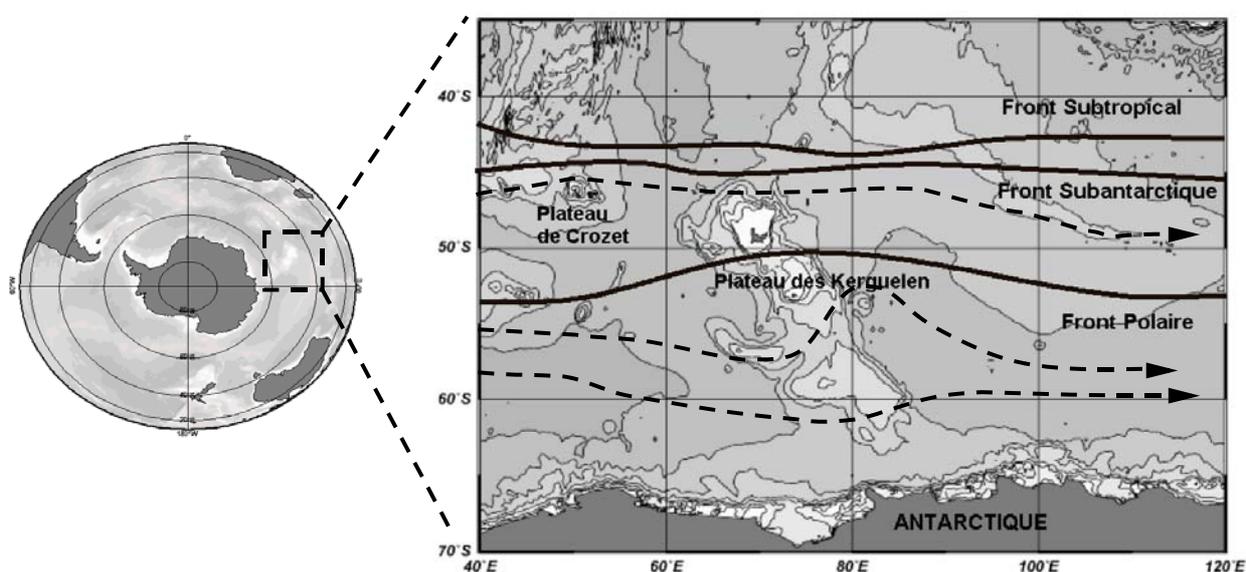


Figure 8: Carte de la circulation superficielle (courants en traits pointillés) et des zones de Fronts (traits pleins) dans le secteur Indien de l'océan Austral (d'après Park et al. 1995)

2- Propriétés biogéochimiques de l'océan Austral

L'océan Austral est l'une des régions HNLC (High Nutrient-Low Chlorophyll) les plus vastes du monde. En effet, bien que le stock d'éléments nutritifs en surface soit assez considérable, la production primaire reste modeste. Cependant l'activité biologique est liée aux systèmes frontaux de l'océan Austral dont les structures à mésoéchelle gouvernent les stocks et les flux de matière biogène (C, N et Si). Les processus biologiques et hydrodynamiques présentent une grande variabilité spatiale et temporelle. En effet, cette zone apparaît être un ensemble de systèmes, certains hautement productifs et d'autres comparables à des régions oligotrophes. Plus précisément, les précédentes campagnes Southern-Ocean JGOFS ont montré qu'aux saisons biologiquement productives, les maxima de biomasse phytoplanctonique sont, dans l'ensemble de l'océan Austral, clairement associés à deux structures frontales circumpolaires majeures, le Front Subantarctique

et/ou la Convergence Subtropicale, d'une part, et le Front Polaire d'autre part. Ainsi, ces systèmes frontaux peuvent jouer à la fois le rôle de puits et de source à l'égard du CO₂ atmosphérique. Ils sont non seulement biologiquement productifs mais favorisent aussi l'exportation du carbone biogène produit dans la couche euphotique (Rabouille et al., 1998). Dans la région des Fronts Subantarctique et Polaire, il y a deux zones de puits de CO₂ associées à des maximums chlorophylliens (Janvier-Février) et donc liées à une activité biologique autant qu'à des conditions thermodynamiques.

D- 3 La mer Méditerranée

1- Description des principales masses d'eau

La mer Méditerranée est un bassin d'évaporation où pénètre, en surface, l'eau Atlantique par le détroit de Gibraltar et s'écoule vers l'Ouest sous la forme de MAW (Modified Atlantic Water en anglais). Une partie de cette eau de surface rentre dans la partie Est du bassin Méditerranéen par le détroit de Sicile et une autre partie suit une circulation cyclonique produisant le courant Liguro-Provençal le long de la Côte d'Azur. Les masses d'eau Méditerranéennes quittent, en profondeur, le bassin Est par le détroit de Sicile sous forme de LIW (Levantine Intermediate Water en anglais) et d'eaux profondes. Une partie de ces eaux quittent le bassin Méditerranéen par le détroit de Gibraltar (Bethoux, 1980; Lévy et al., 1998).

Dans la zone centrale de la Mer Ligure, la station d'observation DYFAMED (Dynamique des Flux Atmosphériques en MEDiterranée) a été choisie comme site d'étude (Figure 9). A cet endroit, les apports de matière continentale, via les fleuves et les eaux de ruissellement, sont négligeables car la zone est protégée des apports directs par la présence du courant Liguro-Provençal circulant le long des côtes. De plus la topographie du fond (pente abrupte à cause du massif Alpin) et ce courant font qu'il n'y a pas d'apport de pente. Les apports à la zone se font donc essentiellement par l'atmosphère (dépôts d'aérosols et de pluies). En outre, la Méditerranée est bordée de régions à haute densité de population: les effets de l'activité humaine peuvent être donc facilement observés. Enfin, la couverture nuageuse de cette région est faible, ce qui permet une utilisation fréquente de l'imagerie satellitale. On peut donc parler pour la Méditerranée de "Modèle réduit d'océan" avec toutes les possibilités de généralisation des observations qui y sont faites.

2- Cycles biogéochimiques en mer Méditerranée

De part ses faibles concentrations en sels nutritifs dans les eaux de surface, la mer Méditerranée est représentative de larges zones oligotrophes et des conditions qui dominent dans l'océan mondial. Le cycle des éléments en trace dans cette zone dépend de plusieurs facteurs comme les vents, les précipitations, l'activité biologique et les caractéristiques hydrologiques de la colonne d'eau (voir paragraphe 1-a). En effet, la mer Méditerranée est soumise à de forts apports atmosphériques d'origine anthropogènes et naturels (saharien et volcanique). Ces apports sont

caractérisés par une forte variabilité spatio-temporelle. Ainsi, la productivité des eaux Méditerranéenne dans le secteur Nord-Ouest (site Dyfamed) est très variable pendant l'année (Marty, 1993).

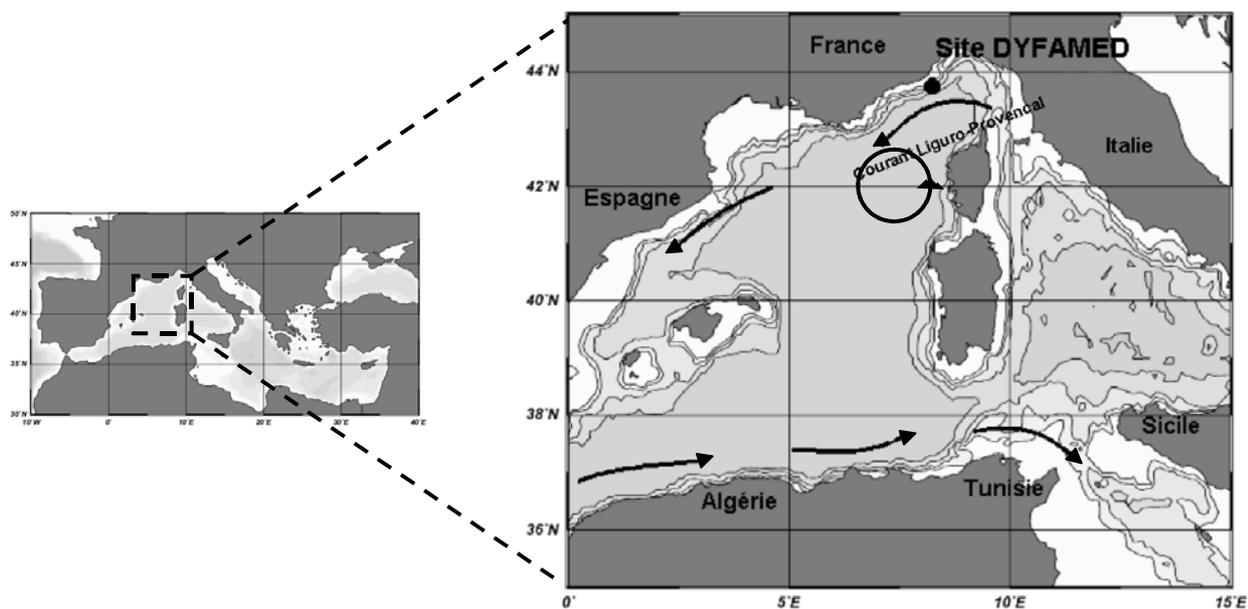


Figure 9: Carte du site DYFAMED en mer Méditerranée (d'après Arraes-Mescoff et al. 2001)

Le mélange des eaux en hiver apporte des sels nutritifs en surface. Cependant, le court temps de résidence du phytoplancton en cette saison évite un développement de la biomasse phytoplanctonique. A cause des conditions météorologiques favorables dans cette zone en hiver (présence d'anticyclone), de courtes périodes de stabilité hydrologique sont associées à des courts blooms de diatomées. Par la suite, la couche de surface devient stable sur de plus longues périodes permettant la consommation continue de sels nutritifs (stockés en hiver). Du début Avril à la mi-Mai, le bloom printanier s'installe et jusqu'au mois de Novembre la situation reste stable. La couche de surface contient peu de sels nutritifs et le système est oligotrophe (caractérisé par un maximum de chlorophylle en profondeur). En Automne, la thermocline s'érode et apporte à nouveau des sels nutritifs en surface et un second bloom a lieu (moins important que le premier) (DYFAMED-JGOFS, 1995; Lévy et al., 1998).

CHAPITRE 2 : METHODES ANALYTIQUES

Afin de mesurer les isotopes du thorium en fonction de la profondeur (profils verticaux) dans la colonne d'eau, des mesures d'activités et de concentrations ont été réalisées sur plusieurs fractions de thorium : les phases dissoutes, petites particules, grosses particules filtrées et grosses particules piégées. Le choix des tailles des différentes phases échantillonnées est fixé arbitrairement : la phase dissoute ($< 0,6 \mu\text{m}$), petites particules (entre $0,6 \mu\text{m}$ et $60 \mu\text{m}$) et grosses particules ($> 60\mu\text{m}$). Ce choix dépend du modèle utilisé en géochimie marine pour décrire les réactions dissous/particules afin de faciliter la quantification des divers processus. Par ailleurs, des incubations *in vitro* ont été effectuées dans le but de quantifier les processus d'échanges entre les phases dissoutes et particulaires.

A- Les Prélèvements d'échantillons (Figure 1 et Tableau 1)

A- 1 La phase dissoute ($< 0,6 \mu\text{m}$)

Pour ce type de prélèvement, de l'eau de mer est collectée, à différentes profondeurs, à l'aide de bouteilles Niskin de 12 litres, fixées sur une rosette, sur laquelle est installée une bathysonde (mesures de conductivité, température, pression, oxygène et fluorescence). Une fois l'eau de mer récupérée dans des bidons en polypropylène propres (lavés avec de l'acide chlorhydrique 1N), elle est passée à travers un système de filtration Millipore (porosité de $0,6 \mu\text{m}$). L'eau de mer ainsi filtrée est utilisée pour mesurer les isotopes du thorium dans la phase dissoute (Figure 2).

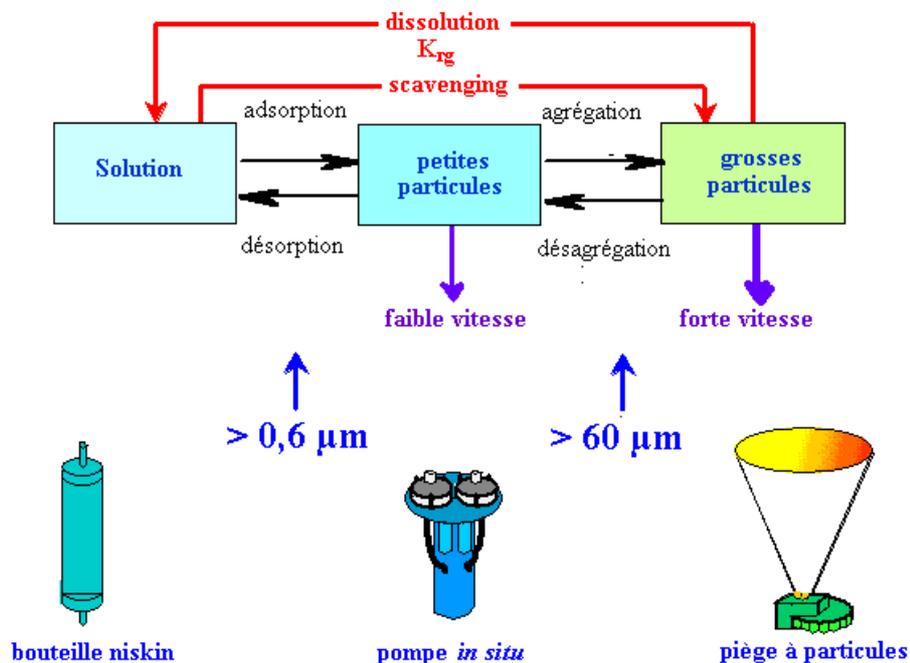


Figure 1 : Schéma conceptuel des flux de thorium entre le dissous et les particules mesurés à l'aide de différents instruments

L'eau de mer filtrée (10 l) est ensuite acidifiée avec 18 ml HCl 6N, préalablement purifié, pour éviter l'adsorption du thorium sur les parois des bouteilles (pH 2). Par la suite, une quantité connue de ^{229}Th (isotope artificiel qui n'est pas présent dans l'environnement) a été ajoutée pour estimer le rendement de séparation à Toulouse et enfin 8 ml de Fe à 5 g/l. Après avoir attendu un laps de temps nécessaire à la mise en équilibre isotopique (24 h), cette solution est précipitée en ajoutant 8 ml de NH_3 à 25% (pH 8), ce qui permet d'adsorber le thorium dissous sur les particules de fer (processus de "scavenging" en anglais). Après avoir mélangé le tout pendant 24 heures, le thorium fixé sur le précipité de fer est collecté sur des filtres Nuclepore de 143 mm de diamètre et 0,6 μm de porosité. Ces derniers sont ensuite mis à sécher avant de commencer les mesures de ^{234}Th .

En outre, lors de la campagne dans l'océan Austral (Antares 4), des cartouches de MnO_2 ont été fixées sur des pompes *in situ* (en aval des grilles Téflon) afin de mesurer la fraction dissoute du ^{234}Th (mesures complémentaires effectuées par S. Mulsow).

A- 2 La phase " petites particule " (comprise entre 0,6 μm et 60 μm)

Cette fraction de particules correspond aux particules en suspension dans la colonne d'eau. Leur prélèvement s'effectue à la suite des opérations d'échantillonnage (à bord du bateau) à l'aide d'un système de filtration Millipore (voir ci-dessus). Pour cela, de l'eau de mer (20 à 30 l) est filtrée sur des filtres Nuclepore de 143 mm de diamètre et 0,6 μm de porosité (Figure 2). Comme précédemment, une fois cette opération terminée, ces filtres sont mis à sécher avant de procéder aux mesures de thorium.

A- 3 La phase " grosses particules filtrées " (> 60 μm)

Pour ce type de prélèvement, des pompes *in situ* (MARK II, Challenger Oceanic) ont été mises à l'eau, à différentes profondeurs, pour récolter des grosses particules marines (200 à 1000 litres d'eau de mer filtrée au total). Ces dernières ont été collectées sur des grilles Téflon de 143 mm de diamètre et de 60 μm de porosité (Figure 3). A partir de ces grilles Téflon, une partie du matériel particulaire est récupéré dans de l'eau Milli-Q à pH 8 (pH de l'eau de mer) à l'aide d'une seringue. L'inconvénient de cette méthode de collecte vient du fait qu'il est possible que toute la matière se trouvant sur les grilles Téflon ne soit pas recueillie. Cette solution est, ensuite, passée sur des filtres Nuclepore de 143 mm de diamètre et 0,6 μm de porosité afin de compter les isotopes du thorium sur les grosses particules marines. L'autre partie du matériel, collectée à l'aide des pompes *in situ*, a été utilisée pour les incubations *in vitro* (voir paragraphe A- 5).

A- 4 La phase " grosses particules piégées "

Pour la collecte de grosses particules marines chutant dans la colonne d'eau, des pièges à particules dérivants ont été déployés. Afin de localiser et de suivre leur progression pendant leur déploiement, les pièges sont équipés d'une série de bouées et d'une balise Argos. Cependant, pour

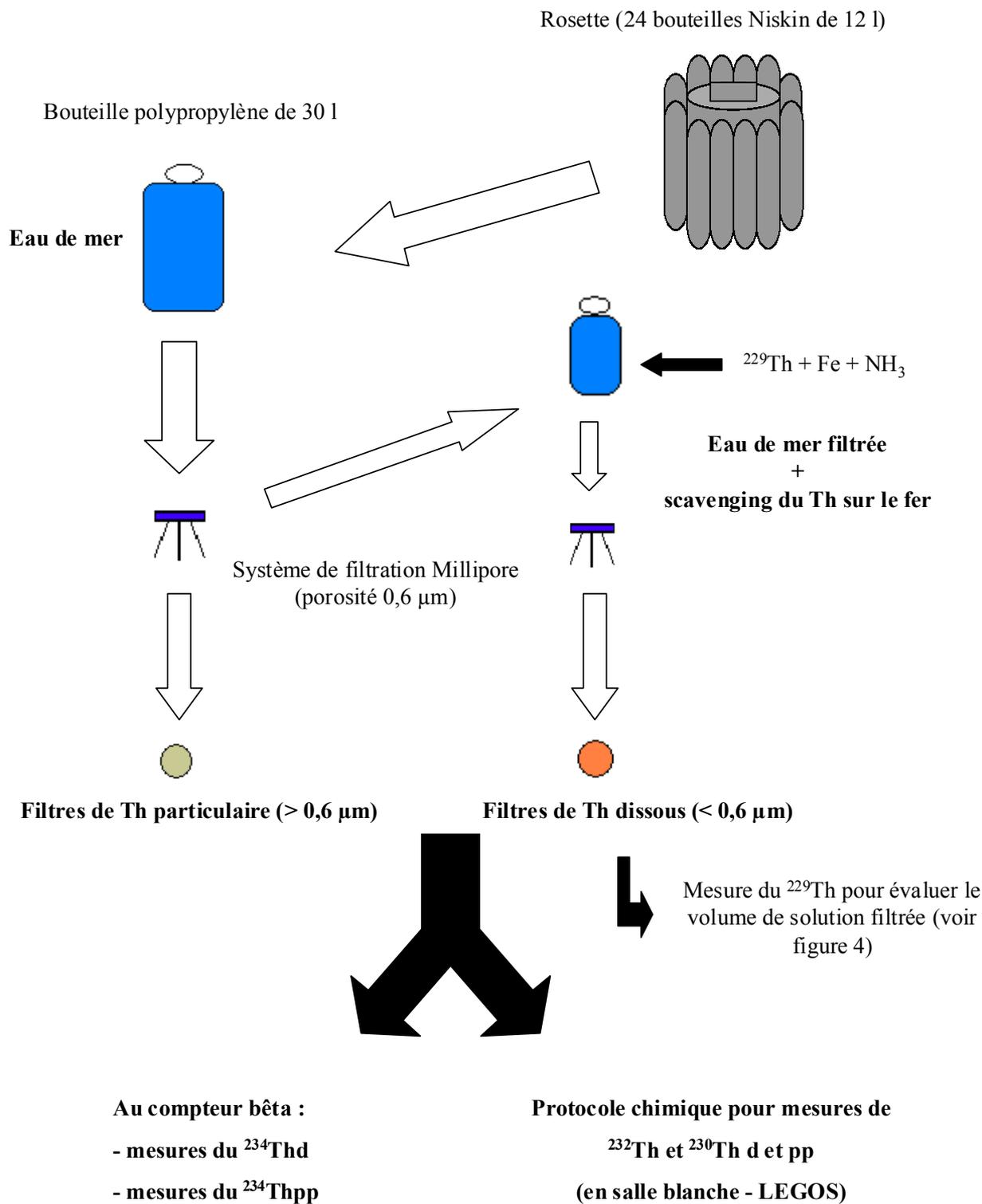


Figure 2: Prélèvement des échantillons d'eau de mer à bord pour analyses du ²³⁴Th, ²³²Th et ²³⁰Th dans les phases dissoutes (d) et petites particules (pp)

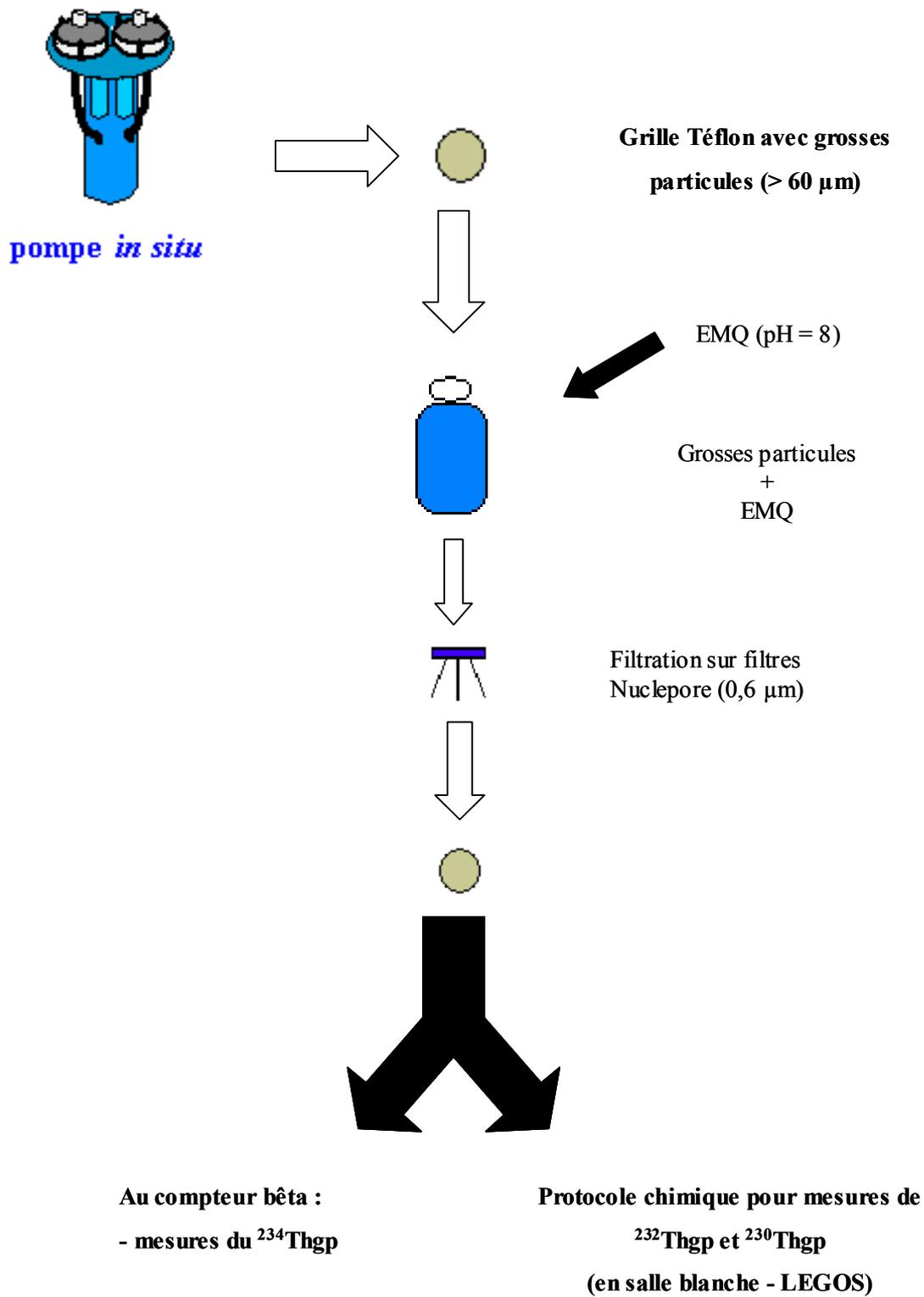


Figure 3 : Prélèvement des grosses particules marines à bord pour analyses du ^{234}Th , ^{232}Th et ^{230}Th dans les grosses particules (gp)

ce type de prélèvement, les pièges et les procédures de collecte sont différentes dans l'océan Austral et en mer de Barents.

Dans l'océan Austral, le piège dérivant (type PPS 5) était constitué d'un entonnoir sous lequel étaient placés plusieurs godets contenant du formol (pour supprimer l'activité biologique) et immergé à 200 m. Chaque godet récupérait la matière particulaire tombante toutes les 6 heures pendant 4 jours.

En mer de Barents, le piège (" KC maskiner og laboratorieudstyr, Denmark ", Wassmann, 1991) était constitué de réservoirs cylindriques en Plexiglas (pour récupérer la matière particulaire tombante) et immergé à différentes profondeurs allant de la surface au fond pendant 24 h. Par la suite, une fraction de l'échantillon collecté au fond est filtrée sur le système Millipore avec le même type de filtre Nuclepore (comme décrit précédemment) afin de mesurer l'activité du ^{234}Th sur les grosses particules piégées.

A- 5 Les incubations *in vitro* (Figures 4 et 5)

Les modèles de transport dans la colonne d'eau nécessite la connaissance de nombreux paramètres (coefficients d'adsorption/désorption, agrégation/désagrégation). Pour améliorer cela, les incubations *in vitro* de particules marines permettent d'étudier les cinétiques de redissolution des traceurs inorganiques (métaux en trace et les isotopes du thorium). Ces expériences se sont faites en collaboration avec le Laboratoire de Microbiologie de Marseille (R. Sempéré) afin d'étudier le couplage entre l'activité biologique (dégradation bactérienne) et les traceurs inorganiques. Dans le cadre de ma thèse, les incubations *in vitro* se sont déroulées dans le cadre d'études menées en mer Méditerranée et dans l'océan Austral. Ceci nous a permis de nous placer dans des conditions biogéochimiques très différentes (dans le cas de l'océan Austral : faible flux lithogène, basses températures, ...).

Pour réaliser des incubations *in vitro*, des grosses particules marines (diamètre supérieur à 60 μm) ont été collectées à 30 et 200 m de profondeur à l'aide de pompes *in situ* (voir paragraphe A- 3). Au même moment, de l'eau de mer a été prélevée aux même profondeurs (à l'aide de bouteilles Niskin 30 l) et immédiatement filtrée à 0,2 μm pour éliminer la plupart des bactéries (à l'aide d'un système Millipore pour la campagne dans l'océan Austral et de filtration tangentielle Sartorius associé à des cartouches de filtration en mer Méditerranée). Une fois ceci réalisé, les grosses particules de 30 m et 200 m ont été mises à incuber avec l'eau de mer filtrée correspondant à leurs profondeurs respectives dans des bouteilles de 500 ml en polycarbonate. Ces incubations se font dans l'obscurité pour éviter le processus de photosynthèse. Certains de ces échantillons (appelés contrôle) sont stérilisés par irradiation ou par ajout d'azide de sodium afin d'évaluer l'importance des processus inorganique. Au bout d'un temps t_i (et à différentes températures lors de la campagne dans l'océan Austral), les solutions d'incubation ont été divisées en deux parties (une pour le Laboratoire de Microbiologie de Marseille et une pour le LEGOS) grâce à un séparateur de particules afin de répartir de façon homogène la quantité de matière dans les flacons. Tout de suite après, les incubations sont arrêtées en les passant sur des filtres Durapore de 47 mm de diamètre et de 0,2 μm de porosité. A la fin de l'incubation (t_{14}), deux échantillons supplémentaires sont filtrés,

un duplicata et un contrôle. Les solutions filtrées recueillies sont acidifiées avec de l'HCl 6N propres et ramenées à Toulouse, ainsi que les filtres, pour mesurer les Terres Rares, les métaux en trace et les isotopes du thorium sur les particules et dans la phase dissoute dans le cadre du projet en Méditerranée. Pour la campagne dans l'océan Austral, en plus des mesures de métaux en trace et de REE contenus dans les solutions d'incubations, des mesures de silice biogène ont été effectuées dans les solutions et les particules des incubations *in vitro*.

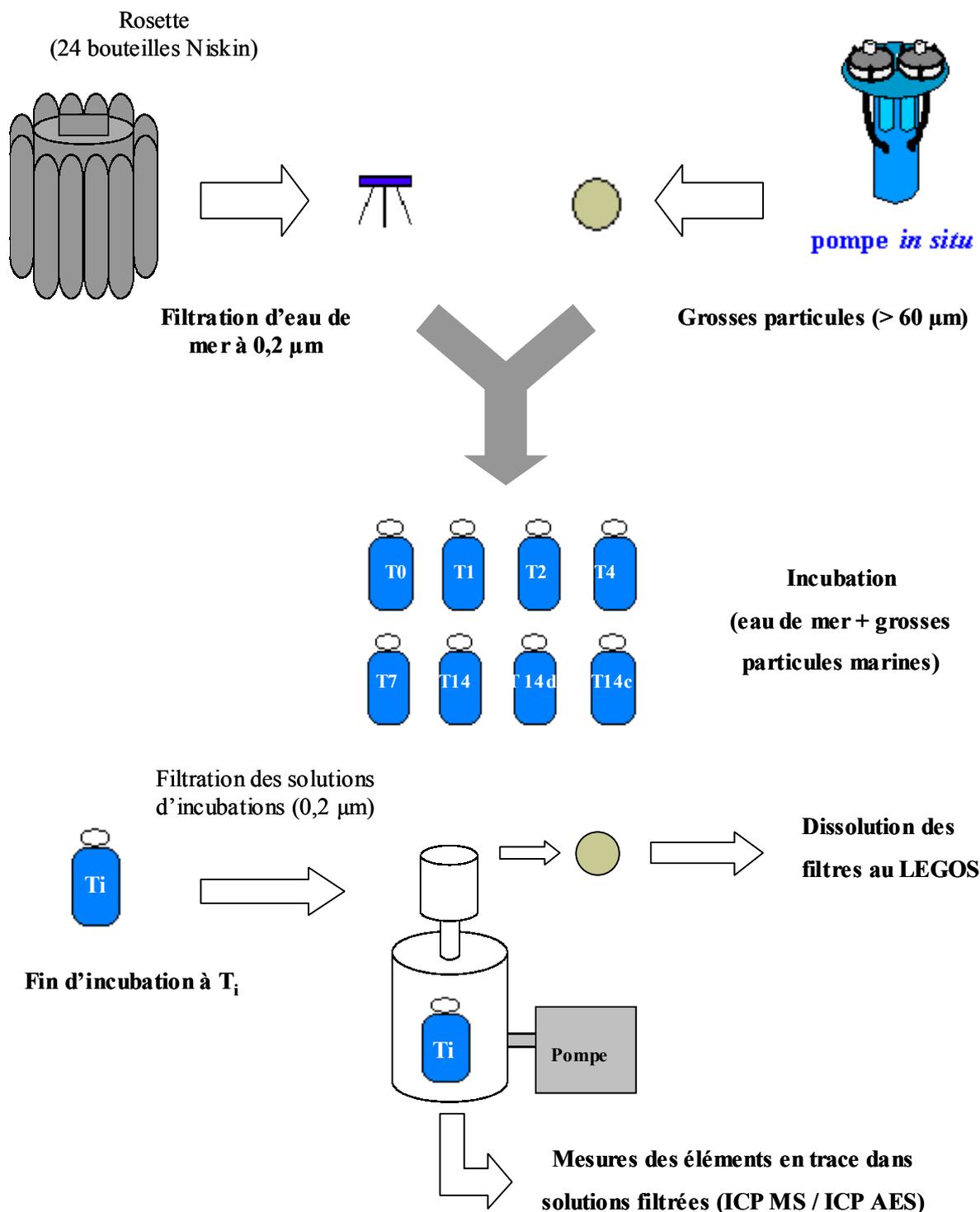
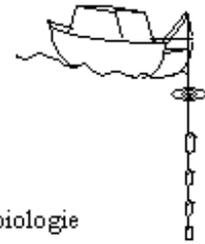


Figure 4: Protocole expérimental des incubations *in vitro* dans l'océan Austral

SUR LE BATEAU

4 pompes *in situ* à 15, 20, 25 et 30 m récupèrent de l'eau de mer filtrée et des grosses particules

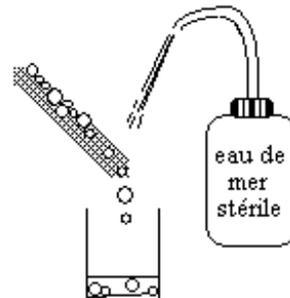


Partage des filtres chargés en grosses particules:

50% pour Thorium & métaux en trace

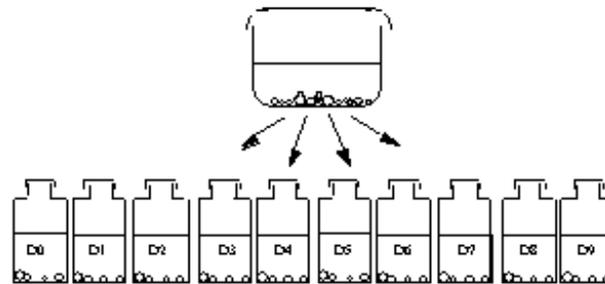
50% pour biologie

Récupération des particules



A MARSEILLE

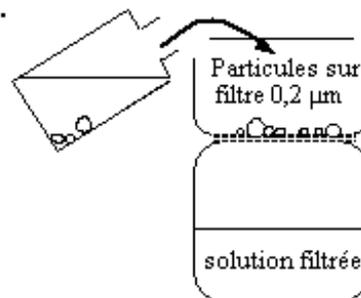
Répartition des particules en sous échantillons homogènes



D5 ET D9 stérilisés par irradiation γ

t = 0: début des incubations: $T = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$
pas de lumière
milieu aérobie

t = 0h, 12h, 24h..



arrêt des incubations par filtration

acidification des solutions

A TOULOUSE

Analyse des solutions et des particules

Echantillons de solutions filtrées



Récupération du Thorium et analyse au spectromètre de masse

Récupération des Terres Rares et analyse à l'ICP-MS

Figure 5: Protocole des incubations *in vitro* en mer Méditerranée

MISSION - DATE	ELEMENTS MESURES	TYPE DE PRELEVEMENT	APPAREILS UTILISES
ALV 3 (mer de Barents) - 28/06-12/07/99	- Th (234, 232 et 230) dans l'eau de mer et les particules (petites et grosses piégées)	- eau de mer (10-200 m) - grosses particules piégées (150-200 m)	- rosette - pièges à particules (cylindriques)
ANTARES 4 (océan Austral) - 04/01-23/02/99	- Th (234, 232 et 230) dans l'eau de mer et les particules (petites et grosses filtrées) - incubations in vitro : Th, REE, métaux trace dans solution et grosses particules	- eau de mer (10-3500 m) - grosses particules filtrées (30-2500 m) - matériel piégé (200 m)	- rosette - pompes in situ (125000 l) - pièges à particules (coniques)
EIMETO 4 (mer Méditerranée) - 08-09/96	- incubations in vitro : Th, REE, métaux en trace dans solution et grosses particules	- eau de mer (30 et 200 m) - grosses particules filtrées (15-30 m et 200 m)	- bouteilles Niskin - pompes in situ (16000 l)

Tableau 1 : Récapitulatif des échantillonnages (mesures et prélèvements) suivant les sites d'études

B- Analyse des échantillons

Pour les mesures des isotopes du thorium (^{234}Th , ^{232}Th et ^{230}Th) dans la fraction dissoute et particulaire (petite et grosse), les mêmes filtres Nuclepore sont utilisés mais avec des méthodes d'analyses différentes.

B- 1 Les mesures du ^{234}Th par comptage bêta

Après avoir procédé aux prélèvements et à la filtration des échantillons d'eau de mer (voir paragraphe A), les filtres Nuclepore sont mis à sécher pendant 24 h sous une hotte à flux laminaire pour éviter toute contamination. Lorsque ces derniers sont secs, ils sont pliés en carré de 18×18 mm (soit une épaisseur de 0,01 mm) puis recouverts d'un fin film plastique (en polyester ou polyéthylène) et comptés à bord à l'aide d'un compteur bêta (Riso National Laboratory) de l'IAEA-MEL (Monaco) en collaboration avec S. Mulsow (Rutgers van der Loeff et Moore, 1999). Les mesures de ^{234}Th particule-dissous sont faites en ayant préalablement calibré l'instrument avec un standard de ^{238}U et compté un blanc de filtre et de réactifs (notamment le fer). Le cycle de comptage était de 10×100 min pour le ^{234}Th particulaire et de 5×100 min pour le ^{234}Th dissous (méthode apprise lors d'un stage à l'AWI par M. Rutgers van der Loeff).

Cependant, il est à noter que lors de la filtration de la solution d'eau de mer filtrée et de fer, une partie de celle-ci n'a pu être récupérée sur les filtres Nuclepore. Ceci est probablement dû au colmatage des particules de fer sur le filtre. Pour pallier à cet inconvénient, tous les filtres contenant le ^{234}Th dissous ont été redissous avec 30 ml HCl 6N bidistillé auxquels 1 ml de standard de ^{232}Th a été rajouté. Après passage de ces solutions sur des résines anioniques, afin d'en extraire le thorium (Roy-Barman et al., 1996), le rapport $^{229}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ a été mesuré au spectromètre de masse. Connaissant la quantité exacte de ^{229}Th ajouté au préalable dans les échantillons (voir paragraphe A- 1), il est aisé d'en estimer la fraction manquante à l'issue de la filtration et donc d'évaluer le volume exact de solution filtrée (le calcul de la dilution isotopique est détaillé au paragraphe C-1). Par ailleurs, afin de corriger les mesures de la contribution de ^{234}Th liées à la désintégration de ^{238}U dans le précipité, la concentration de ^{238}U a été mesurée par ICP-MS. Le ^{238}U présent dans le précipité représente moins de 5 % de la quantité présente initialement dans l'eau de mer.

B- 2 Les mesures de ^{232}Th - ^{230}Th (Antares 4)

Pour la fraction dissoute, une partie des solutions (aliquotes) issues de la dissolution des filtres contenant de l'eau de mer filtrée et du fer (voir ci-dessus), a servi directement à la mesure du ^{232}Th et du ^{230}Th au spectromètre de masse (Figure 6).

Pour la fraction particulaire (diamètre de 0,6 μm et 60 μm pour les petites et grosses particules respectivement), la matière sur les filtres issus de la filtration des échantillons d'eau de mer a été dissoute dans HCl 3N bidistillé (Figure 7). Par la suite, cette solution a été évaporée et le

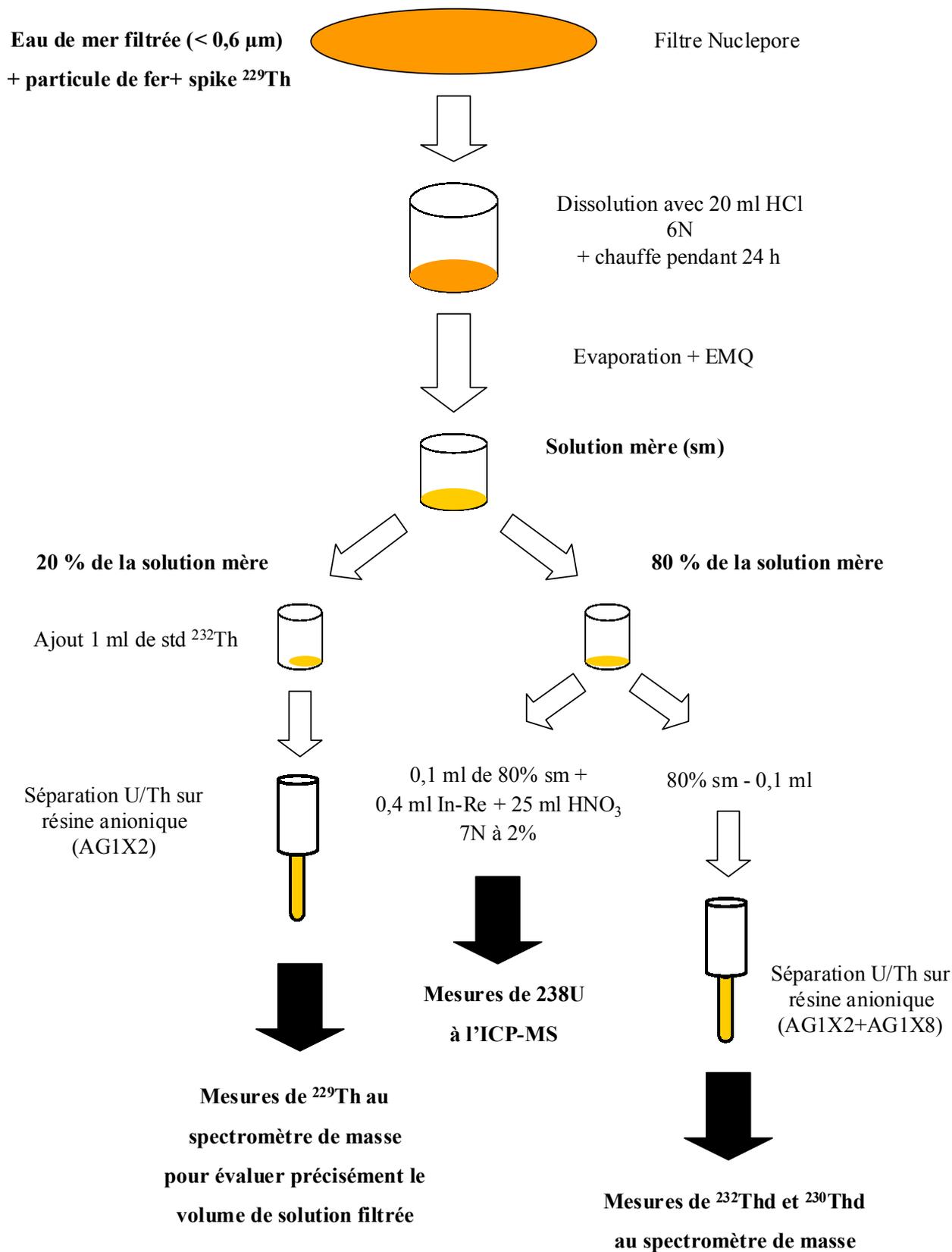


Figure 6: Protocole expérimental en salle blanche (LEGOS) de dissolution d'eau de mer filtrée (dissous) pour mesures de ^{232}Th et ^{230}Th

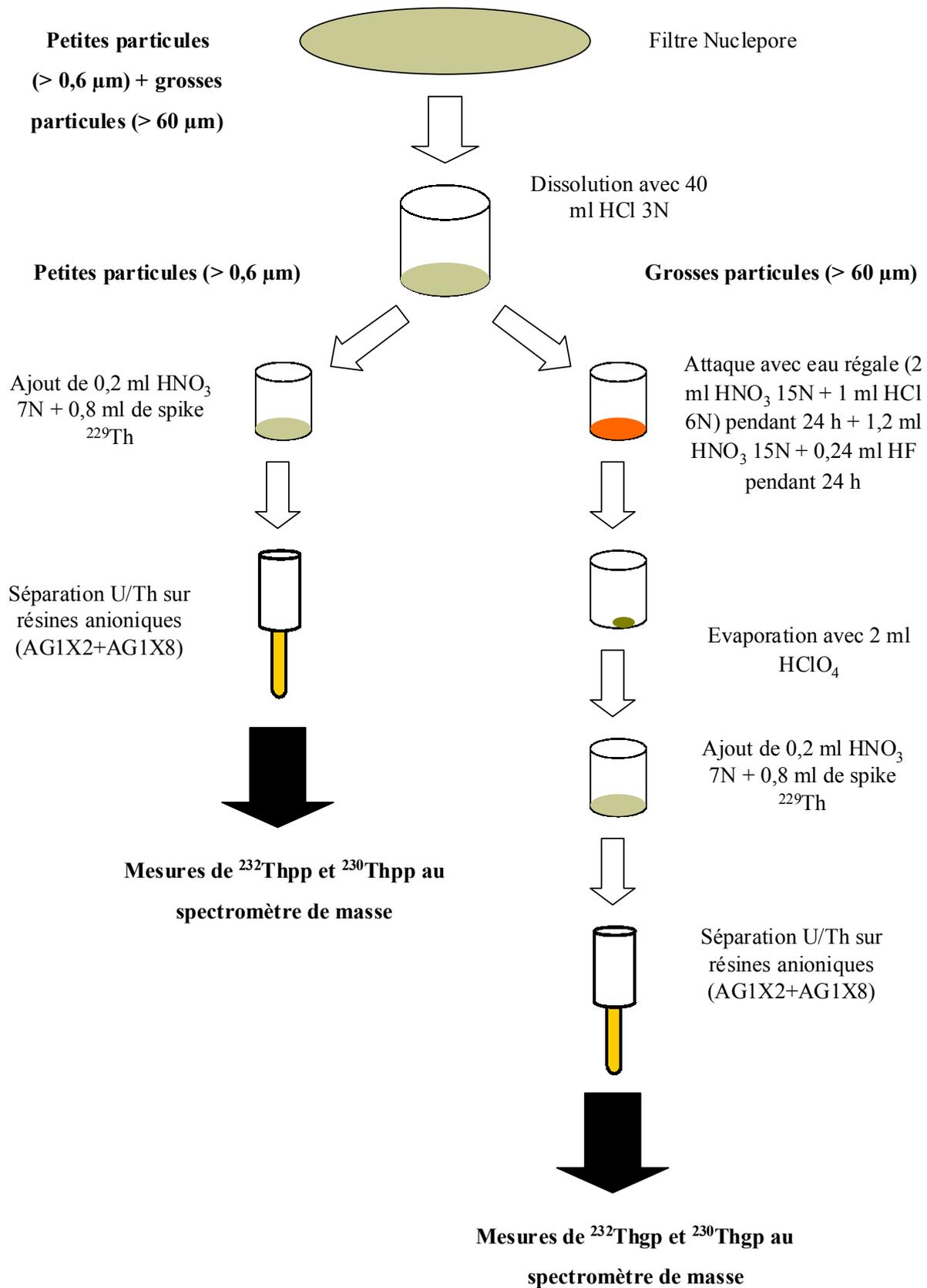


Figure 7: Protocole expérimental en salle blanche (LEGOS) de dissolution des particules pour mesures de ²³²Th et ²³⁰Th

résidu a été attaqué avec de l'eau régale pendant 24 heures (dissolution de la matière organique). Afin de dissoudre la silice amorphe et les minéraux silicatés dans les petites et les grosses particules marines, les échantillons ont subi, en plus, une attaque en HNO₃ 15N bidistillé (2 ml) et en HF Normapur (1 ml) pendant 24 h. Après cela, ces solutions ont été évaporées avec HClO₄ bidistillé (2 ml) et repris dans du HNO₃ 7N bidistillé. Enfin, une certaine quantité de "spike" ²²⁹Th a été rajoutée dans ces solutions (méthode de la dilution isotopique). Une fois ceci fait, ces deux types de solution sont passées sur des résines anioniques (AG1X2 et AG1X8 de Biorad) contenues dans des colonnes afin d'éluer le thorium contenu dans les échantillons (fractions particule et dissous). A la sortie de ces colonnes, les résidus sont déposés sur des filaments de rhénium afin de compter les isotopes 232 et 230 du thorium contenus dans la fraction particulaire et dissoute des échantillons au spectromètre de masse (Finnigan MAT 261).

Afin de valider ces protocoles, des calibrations et des rendements de colonnes ont été réalisés au cours de ma thèse. Les rendements de chaque colonne ont été déterminés par l'ajout de standard de thorium. Ces valeurs varient entre 90 et 95%.

B- 3 Les incubations *in vitro* (en collaboration avec le LMM)

1- Echantillons prélevés dans l'océan Austral (Figure 4)

Pour la campagne Antares 4, les échantillons des incubations *in vitro* ont été séparés en deux : la fraction dissoute contenue dans la solution filtrée et la fraction particulaire présente sur les filtres Durapore (0,2 µm).

Au cours de mon travail de thèse, des mesures de métaux en trace et de Terres Rares dans la fraction dissoute des échantillons d'incubations *in vitro* ont été réalisées à l'ICP-MS ainsi qu'à l'ICP-AES (en collaboration avec T. Cattaldo de l'Université de Bruxelles VRIJE). Cependant, seuls les données de silice seront discutées ici.

Pour la fraction particulaire, une partie des filtres a été utilisée pour des mesures de Si au Technicon (méthode de colorimétrie). Pour la mesure de Si, les échantillons (partie de filtre) ont été placés dans des béchers contenant 4 ml de NaOH 0,2 N puis chauffés à 100°C pendant 45 minutes. Après cela, environ 1ml HCl 1N a été rajouté afin d'avoir une solution à pH 5-7. Par la suite, le tout a été centrifugé pour ne récupérer que la partie surnageante de la solution (silice biogène). Enfin, après dilution de celle-ci, le Si a pu être mesuré au Technicon (Figure 4).

2- Les échantillons prélevés en mer Méditerranée (Figure .5)

Lors de la mission EIMETO 4, les solutions d'incubations (30 m série D et 200 m série C) ont été séparées en deux fractions égales. Une pour estimer la concentration des bactéries et le carbone organique (LMM) et une pour mesurer les Terres Rares (ICP-MS) et le ²³²Th et le ²³⁰Th (spectromètre de masse). Dans la suite de la description des analyses, on s'intéressera uniquement à la seconde fraction (série D).

Dans un premier temps, ces solutions ont été divisées en 10 sous-échantillons. Ensuite, elles ont été placées dans une étuve à incuber à température fixe (23°C pour la série D), puis filtrées à 0,2 µm. On obtient ainsi deux types d'échantillons : les filtres contenant les particules (Arraes-Mescoff et al., 2001) et les solutions filtrées (analysées dans cette étude). Par ailleurs, on note que les échantillons D5 et D9 ont été irradiés à l'aide de rayons gamma pour annihiler l'activité biologique et comparer ainsi la production bactérienne avec les autres échantillons. On note aussi que D0 et D7 ont respectivement deux duplicatas D1 et D8. Comme pour les échantillons d'incubations issus de la campagne Antares 4, le ^{232}Th et le ^{230}Th dans les fractions dissoutes et particulaires ont été analysés au spectromètre de masse (Arraes-Mescoff et al., 2001; Roy-Barman et al., Submitted).

C- Méthode et appareils de mesure

C- 1 La dilution isotopique

Cette méthode fut employée pour les mesures les isotopes 232 et 230 du thorium pour les phases dissoutes, petites particules et grosses particules.

Par le principe de la dilution isotopique, on mesure les concentrations absolues du thorium par spectrométrie de masse. Ce principe se base sur l'ajout d'une quantité connue (concentration et poids) d'une solution enrichie (spike) en un des isotopes du thorium (^{229}Th) à la solution obtenue après dissolution totale de l'échantillon dont on connaît le poids exact de départ. Après cet ajout, une séparation chimique sur résine anionique (AG1X2 et AG1X8) est nécessaire pour chaque échantillon spiké. L'équation (1) de la dilution isotopique qui permet de calculer l'abondance de l'isotope 232 du thorium (par exemple) dans un échantillon est la suivante :

$$[^{232}\text{Th}]_{ech} = [^{229}\text{Th}]_{spike} \times \frac{P_{spike}}{P_{ech}} \times \left[\frac{1 - \left(\frac{^{229}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right)_{spectro} \times \left(\frac{^{229}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right)_{spike}}{\left(\frac{^{229}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right)_{spectro} - \left(\frac{^{229}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right)_{ech}} \right] \quad (1)$$

$[-]_{ech, spike}$ = concentrations des isotopes 232 et 229 du thorium dans l'échantillon et le spike

P = poids

$(-)_{spectro}$ = rapport isotopique mesuré par spectrométrie

$(-)_{ech}$ = rapport isotopique présent naturellement dans l'échantillon. Ici, le ^{229}Th (spike) étant artificiel, ce rapport est nul

Les facteurs qui vont jouer sur l'incertitude d'une concentration sont nombreux. L'incertitude globale regroupe les incertitudes sur le poids de l'échantillon, sur celui du spike, sur les caractéristiques du spike (concentrations, pureté), sur les erreurs statistiques des rapports isotopiques mesurés et finalement la qualité de la dilution (protocole chimique). En effet, cette

dernière incertitude correspond à un facteur d'amplification de l'erreur lié au dosage que l'on opère lors de la dilution.

C- 2 La mesure des compositions isotopiques

Le principe permet de mesurer le rapport de deux signaux émis simultanément correspondant à deux isotopes différents d'un même élément. Dans le cas du thorium, on s'intéresse aux rapports des isotopes 229/232 et 230/229 mesurés au spectromètre de masse (Finnigan MAT 261). Pour cela, on utilise des sources à thermo-ionisation (TIMS en anglais). Elles sont basées sur la probabilité d'éjection d'ions de la surface d'un échantillon déposé sur un filament de rhénium porté sous vide et à haute température. Le faisceau en provenance de l'échantillon est ensuite accéléré sous quelques milliers de volts et analysé en masse par un aimant (séparation magnétique).

En mode statique, ce faisceau est alors recueilli dans une cage de Faraday reliée à une résistance et à un voltmètre. On peut ainsi transformer le flux d'ions (courant) en différence de potentiel (de l'ordre de quelques volts). Pour améliorer la précision de la mesure, on peut aussi utiliser un dispositif multicollecteurs (6 cages de Faraday) en détectant simultanément plusieurs faisceaux d'isotopes. Ce mode statique permet ainsi de s'affranchir des variations temporelles du signal. Pour les mesures du thorium, on utilise le mode dynamique grâce à un multiplicateur d'électrons fonctionnant en mode comptage. Ce mode permet de faire des mesures avec de très faibles bruits de fond (quelques coups par minute).

Pour le thorium, le rapport 230/232 est trop petit pour être mesuré directement, il faut donc mesurer les rapports 229/232 puis 230/229. Lors de l'analyse il se produit une discrimination de masse. En effet les isotopes ne sont pas émis dans leur rapport exact d'abondance : les plus légers partent avant les plus lourds. Dans le cas du thorium, on ne peut pas corriger cet effet. Cependant l'erreur introduite est inférieure à 1%. Nous passons systématiquement, au début de chaque analyse des filaments comme le Strontium (Sr 1 et Sr 2), le Néodyme, le Plomb et l'Uranium pour calibrer le champ magnétique. La qualité des conditions de mesure est contrôlée en analysant régulièrement un standard de thorium afin de voir s'il n'y a pas une dérive du champ B et nous déterminons aussi le bruit de fond ("dark noise") du multiplicateur d'électrons. Les mesures de standard, reportées sur la Figure 8, ont été effectuées en alternance avec les mesures d'échantillons et montrent qu'il n'y a pas de dérive instrumentale systématique.

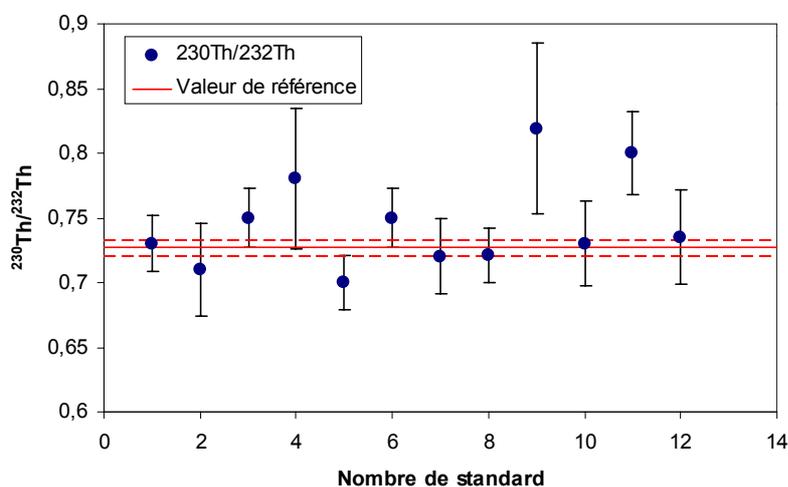


Figure 8 : Mesures au spectromètre de masse des rapports isotopiques $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ dans le standard de référence (valeur égale à $7,27 \cdot 10^{-5} \pm 6 \cdot 10^{-7}$; Banner et al. 1990)

Après avoir calibré le champ B, on effectue pour chaque analyse d'un échantillon, la focalisation du faisceau d'ions, la recherche des pics et leur maximum pour obtenir un meilleur signal. En effet, la hauteur du pic doit être suffisante pour avoir un signal au-dessus du bruit du détecteur. La sensibilité se réfère à la taille du signal ; elle dépend de l'efficacité d'ionisation de la source, de l'efficacité de transmission de l'instrument, du comptage du détecteur électronique. La détection dépend de la sensibilité et du niveau de bruit du détecteur : le rapport signal sur bruit doit être adéquat. La détection est fonction aussi de la sensibilité en abondance définie comme le rapport entre la " queue " du pic de masse et le pic central.

Les incertitudes des mesures des isotopes 232 et 230 du thorium réalisées par spectrométrie de masse correspondent à une distribution en 2σ (Chen et al., 1986). En effet, les résultats de duplicatas d'une eau de mer et de particules marines sont cohérents dans les erreurs de statistiques de comptages ($\pm 2\sigma$). Par conséquent, les incertitudes de comptage 2σ seront utilisées pour décrire la précision des mesures de composition isotopique du thorium auxquelles seront ajoutées les erreurs de blancs de chimie (voir paragraphe C- 1).

C- 3 Une technique instrumentale non destructive : le comptage bêta

Il est parfois possible de mesurer la composition isotopique d'un échantillon sans dissolution à l'aide d'acide et/ou séparation par échange d'ions (résine). L'émission naturelle de radiations par un échantillon est appréciable pour les faibles énergies bêta (et aussi gamma). Beaucoup de méthodes sont basées sur la spectroscopie gamma qui a l'inconvénient d'être peu sensible et moins précise comparée aux méthodes radio-analytiques des comptages bêta et alpha. Le comptage bêta n'a pas d'isotope spécifique et la radiation d'un échantillon est toujours significative. Enfin, cette technique de mesure, très simple (peu de matériels), peut être embarquée et permet ainsi des analyses d'échantillons quasiment en temps réel (à bord).

Le ^{234}Th peut être compté par comptage bêta (voir paragraphe B- 1). Dans l'océan, l'activité du ^{234}Th est dominée par les autres isotopes qui contribuent au signal bêta provenant des particules en suspension (^{40}K , ^{226}Ra et ^{210}Pb). Pour pallier à cela, on vérifie les émissions bêta en suivant la désintégration sur plusieurs mois. Si l'activité ne décline pas en fonction de la demi-vie du ^{234}Th , cela indique la contribution d'autres nucléides. Le ^{234}Th se désintègre avec une faible énergie bêta (0.20 MeV) en $^{234\text{m}}\text{Pa}$ qui a une haute émission bêta (2.29 MeV et de demi-vie 1.17 min). Ainsi, si le filtre est sec, parfaitement plié, recouvert d'un film plastique et placé dans le support du détecteur bêta (Risø multicompteur GM 25-5), l'activité mesurée est principalement issue du $^{234\text{m}}\text{Pa}$ et permet donc de connaître l'activité du ^{234}Th .

Le multicompteur GM 25-5 à faible niveau bêta est constitué d'une unité de comptage où sont incorporés cinq supports d'échantillon et un compteur de référence (réduit le bruit de fond) et où un gaz (argon) circule de façon continue. Une règle plastique permet d'insérer les cinq échantillons dans le multicompteur et de les mesurer simultanément. Par la suite, un mécanisme de levage de cette règle permet de minimiser la distance entre la fenêtre de comptage et l'échantillon afin d'obtenir une efficacité optimale. Enfin, pour diminuer le bruit de fond produit par les

radiations ambiantes (rayons cosmiques), le multicompteur est placé à l'intérieur d'un château de plomb (et de préférence en fond de cale du bateau). A la sortie du système de comptage se trouve une console contenant les modules électroniques pour le traitement du signal du compteur.

Avant chaque série de mesures du ^{234}Th , le compteur bêta est calibré par des mesures de filtres standard composés de solution ^{238}U . Les échantillons d'eau de mer ne demandent aucune correction due à une contribution dans le comptage bêta de la part d'isotopes du thorium émetteurs de rayonnements bêta (ex. ^{228}Th). Seules les mesures de ^{234}Th dans les solutions contenant du précipité de fer sont corrigées des émissions induites par la présence de ^{238}U (voir paragraphe B- 1). Les activités de ^{234}Th résultantes sont corrigées des incertitudes de comptage (rendement, bruit de fond), de chimie (blanc) et également de la décroissance radioactive ayant lieu entre la collecte de l'échantillon et la séparation U/Th. On obtient ainsi, à la fin, des incertitudes statistiques en 1σ sur les activités de ^{234}Th .

C- 4 La mesure des concentrations

Dans le cadre de ma thèse, les mesures de concentrations d'uranium dans l'eau de mer ont permis de corriger les mesures d'activité du ^{234}Th (voir paragraphe B- 1). Parmi les éléments en trace mesurés dans les échantillons des incubations *in vitro* prélevés lors de la mission Antares 4, les concentrations de silice ont été utilisés pour quantifier les effets de la température dans l'eau de mer sur la dégradation de la matière biogène. Ainsi, lors de mon travail de thèse, des appareils précis nous ont permis de réaliser ces mesures de concentrations dont la méthode analytique est décrite ci-dessous.

A l'aide d'un détecteur approprié, on compare la réponse d'une ionisation lors du passage d'une solution contenant l'échantillon dissous et de solutions étalons (ICPA). En amont, il est nécessaire de dissoudre l'échantillon (dans le cas de particules) dans une solution acide adéquate, de diluer la dissolution d'attaque pour minimiser les problèmes d'interaction entre les éléments de la solution (matrice de sel).

Pour nos échantillons, nous avons utilisé un spectromètre de masse à source plasma (ICPMS : Perkin Elmer Elan 6000). Il repose sur l'ionisation des solutions à analyser par couplage inductif de la solution nébulisée dans un courant d'argon à l'intérieur d'une torche à plasma. La séparation des différentes masses dans le faisceau d'ion se fait grâce à un spectromètre de masse simple appelé quadripôle. Ce dispositif n'a pas d'aimant et permet un balayage très rapide de l'ensemble des masses. Cette méthode est très sensible et très précise.

Certains échantillons ont aussi été mesurés à l'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry). La spectrométrie d'émission fonctionne par excitation lumineuse de raies spécifiques d'un élément. La méthode consiste à pulvériser la solution dans une flamme. Les différentes longueurs d'onde du faisceau lumineux sont séparées sur un réseau optique, dispositif qui permet de trier les longueurs d'onde grâce à leurs interférences. La différence avec l'ICP-MS, en ce qui concerne les mesures de silice, vient du fait que les interférences entre les

éléments proches de la masse atomique voisine de la silice (32 g/mol) sont trop importantes pour estimer correctement les concentrations de silice. Ceci n'est pas le cas pour l'ICP-AES.

CHAPITRE 3: PIEGES A PARTICULES ET ESTIMATION DE LA PRODUCTION EXPORTEE EN MER DE BARENTS

Résumé :

Les flux de particules sont traditionnellement mesurés par des pièges à particules. Cependant des effets hydrodynamiques peuvent biaiser l'efficacité de piégeage. Pour pallier à cela, des mesures de ^{234}Th , un isotope radioactif naturel associé aux particules de demi-vie courte, permettent de calibrer ces pièges.

Des mesures de ^{234}Th dans la colonne d'eau et dans les pièges à particules ont été effectuées en mer de Barents pendant la campagne ALV3 (en collaboration avec le Norwegian College of Fishery Science de l'Université de Tromsø) en été 1999. Pour cela, 5 stations ont été échantillonnées le long d'un transect de $78^{\circ}15'\text{N}$ - $34^{\circ}09'\text{E}$ à $73^{\circ}49'\text{N}$ - $31^{\circ}43'\text{E}$. Un déficit de ^{234}Th a été observé à toutes les stations indiquant l'export de ^{234}Th sur les particules. Les flux de ^{234}Th mesurés dans les pièges similaires à ceux estimés dans la matière en suspension, à partir d'un modèle de transport du thorium à l'état stationnaire, montrent une bonne efficacité des pièges à particules. Par la suite, des flux de Carbone Organique Particulaire (POC) exportés ont pu être déduits à l'aide du rapport $\text{POC}/^{234}\text{Th}$. Toutefois, ce rapport est très différent si on considère les particules en suspension (les plus souvent mesurées) ou piégées (plus rarement mesurées) ($52.0 \pm 9.9 \mu\text{mol dpm}^{-1}$ et $5.3 \pm 2.2 \mu\text{mol dpm}^{-1}$ respectivement). Néanmoins, le bon fonctionnement des pièges porte à croire que le rapport $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ mesuré dans ces derniers donne des flux de carbone exportés réalistes. Ceci confirme que les grosses particules (pelotes fécales) jouent un rôle prépondérant dans l'estimation de l'export vertical de carbone. Ce travail a des conséquences importantes sur la méthodologie à utiliser pour évaluer les flux de POC à partir des mesures de ^{234}Th : certaines estimations antérieures de flux de POC exportés seront à revoir.

Calibration of sediment traps and particulate organic carbon export using ^{234}Th in the Barents Sea

L. Coppola^{1*}, M. Roy-Barman¹, P. Wassmann², S. Mulsow³, C. Jeandel¹

¹ *LEGOS, 14 av. E. Belin 31400-Toulouse, France*

² *Norwegian College of Fishery Science, University of Tromsø, N-9037 Tromsø, Norway*

³ *MEL-IAEA, 4 quai Antoine I B.P.800, MC 98000, Monaco*

Key words: Thorium-234; Sediment trap; POC export; Barents Sea

*Corresponding author:

Tel: (33)-(0)5-61-33-28-47

Fax: (33)-(0)5-61-25-32-05

e-mail: coppola@notos.cst.cnes.fr

Submitted to Marine Chemistry

Abstract

Profiles of particulate and dissolved ^{234}Th ($t_{1/2} = 24.1$ d) in seawater and particulate ^{234}Th collected in drifting traps were analyzed in the Barents Sea at five stations during the ALV3 cruise (from June 28 to July 12 1999) along a transect from $78^{\circ}15'\text{N}$ - $34^{\circ}09'\text{E}$ to $73^{\circ}49'\text{N}$ - $31^{\circ}43'\text{E}$. $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium was observed at all locations. ^{234}Th data measured in suspended and trapped particles allowed to calibrate the catchment efficiency of the sediment traps. If we consider a steady state model for thorium transport, model-derived ^{234}Th fluxes were similar to ^{234}Th fluxes measured in sediment traps. This suggests that the sediment traps were not subject to trapping efficiency problems (collection efficiency ranges from 70 to 100% for 4 traps). Subsequently, the export flux of Particulate Organic Carbon (POC) can be derived from the export flux of ^{234}Th if the $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ ratio is known. $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ ratios measured in suspended and trapped particles were very different ($52.0 \pm 9.9 \mu\text{mol dpm}^{-1}$ and $5.3 \pm 2.2 \mu\text{mol dpm}^{-1}$ respectively). Using the trapped particles $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ ratio, POC fluxes estimated with the ^{234}Th model (7 to $26 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) were comparable to POC fluxes measured in the traps. Large discrepancies were observed between calculated and measured POC fluxes when the $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ ratio of suspended particles was applied. The high trapping efficiency of the sediment traps shows that POC fluxes measured in traps were correct. This suggests that it is important to take into account the $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ ratio of the large sinking particles from the traps to estimate correctly vertical POC fluxes with the radionuclide approach. In the Barents Sea, vertical POC fluxes measured in traps and calculated with $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ ratios of trapped particles were higher than POC fluxes estimated in the central Arctic Ocean and the Beaufort Sea and lower than those calculated in the Northeast Water Polynya and the Chukchi Sea. We suggest that the latter fluxes may have been strongly overestimated, because they were based on high $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ ratios measured on suspended particles. However, the interpretation proposed here would not be possible without $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$ data measured from the water column, the $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ ratio of trapped particles and without a good catchment efficiency of sediment traps.

1. Introduction

The Barents Sea is an arctic shelf sea of the eastern North Atlantic, which supports one of the most productive marine ecosystems in the Arctic region (Wassmann et al., 1999). The annual estimates of primary production range from 18 to 73 gC m⁻² y⁻¹ between the northern and the southern part of the Barents Sea (Wassmann and Slagstad, 1993). This region is characterized by large regional differences in hydrographic conditions and ice coverage (Loeng, 1991; Loeng et al., 1997). The two main water masses, Atlantic water flowing into the Barents Sea from south-west and Arctic water entering from north-east, are separated by the Polar Front. The northern, central and eastern Barents Sea is periodically ice-covered. The Marginal Ice Zone (MIZ) is a unique frontal system (Wassmann et al., 1999). During late spring and early summer, the ice melt gives rise to a stratified and nutrient rich euphotic zone. It is followed by a phytoplankton bloom in the MIZ (Slagstad and Wassmann, 1997).

Temporal and spatial variability of vertical flux of biogenic matter is important to understand elemental dynamics and food webs in the ocean (Smetacek et al., 1984; Legendre, 1990; Wassmann, 1991). The dynamics of this flux and the composition of the exported production were investigated in the Barents Sea along the same section during the 1984-1993 period. Along this south-north transect, the zonal structure of the Barents Sea with its main water masses (Atlantic water, the Polar Front, the ice edge and Arctic water) were investigated. The magnitude of the vertical flux is determined by the new production, the phytoplankton bloom, the species composition and the impact of planktonic heterotrophs on algae (Andreassen and Wassmann, 1998). The physical processes may also influence the dynamics of the vertical flux in the Barents Sea through their impact on ice coverage, ice melt, stabilization, advection and retention of zooplankton (Wassmann et al., 1996). A numerical model was used to explore the seasonal and interannual variability of primary, new and secondary production as well as vertical export of carbon between 72°N and 80°N in the central Barents Sea (Wassmann and Slagstad, 1993; Slagstad and Wassmann, 1997).

Particle fluxes are traditionally measured by sediment traps to estimate particle abundance and particle sinking speed. Variations of the quantity and presumably of the quality of particulate matter (including Particulate Organic Carbon i.e. POC) recovered in a trap reflects the characteristics of the surface water dynamics and biomass composition. However, hydrodynamic effects and swimmers might seriously bias trapping efficiency (Gardner, 1996). Therefore, the use of traps alone is not sufficient to estimate correctly particle fluxes. ^{234}Th (half-life i.e. $t_{1/2} = 24,1$ d) is produced in the oceans via the decay of its long-lived and highly soluble "parent", ^{238}U (half-life 4.5×10^9 y). ^{234}Th is highly particle-reactive and hence sticks to all particle surfaces. Independent estimates of the flux made with the analysis of ^{234}Th in the water column can be used to calibrate the sediment trap catchment efficiency.

In this paper, we present water column measurements of dissolved and particulate ^{234}Th and ^{234}Th collected in sediment traps at five stations representing different trophic features corresponding to different ice coverage conditions and different water masses (Arctic and Atlantic waters). ^{234}Th data evidenced that $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium occurred in the Barents Sea, reflecting particle export on a monthly time scale. These results are used to calibrate sediment traps, to quantify POC export in this region and to compare these estimates with direct POC export estimates.

2. Methods

2.1 Sample collection

Samples were collected onboard RV « Jan Mayen » from June 28 1999 to July 12 1999, during ALV3 cruise (Arctic Light and Warmth), along a transect in the central Barents Sea. The sampling area was from $78^{\circ}15'\text{N}$ - $34^{\circ}09'\text{E}$ to $73^{\circ}49'\text{N}$ - $31^{\circ}43'\text{E}$ (Fig. 1). Heading for the north, we tried to penetrate as deep as possible into the MIZ. Along this south-north section, suspended biomass, nutrients and plankton were measured during short stations. When the northernmost station was reached (78°N), we realized process-oriented work for 24 hours (e.g. vertical flux, fecal

pellet production etc.). On the base of the data collected at the first transect, four additional diurnal stations were selected on the way back. The choice of these stations depended on the type of ice (close and open drift ice, i.e. station 1 and 2, respectively) and the water mass (the PF/MIZ, north and south branches of the Atlantic water penetrating in the Barents Sea, i.e. station 3, 4 and 5, respectively). During long stations, drifting sediment traps were deployed at several depths for 24 hours.

At each station, seawater samples were taken at 10, 30, 50, 100 and 120-200 m (except at station 3 because the bottom was shallower) with 5 l Niskin bottles to collect dissolved and particulate thorium. Sediment traps were deployed at the 5 stations to collect settling particles during 24 h. Traps (KC maskiner og laboratorieudstyr, Denmark) were 0.072 m in diameter and 0.45 m high, with a shape of parallel cylinders mounted in a gimbaled frame to ensure that cylinders were always positioned vertically and never shaded each other and equipped with a vane so that the trap always pointed into the current (Andreassen and Wassmann, 1998). These traps were not poisoned and swimmers were not observed. At each station, 50% of the material collected in the deepest trap (between 90 and 200 m) was recovered for ^{234}Th analyses.

2.2 ^{234}Th analyses

To measure particulate ^{234}Th in water column, 10 l of seawater were filtered through 142 mm diameter 0.6 μm pore size Nuclepore filters. The filtered water was used to measure the dissolved phase. It was acidified to pH 2 with 18 ml HCl 6N (double distilled) and 40 mg of Fe carrier was added. As 100% recovery cannot be guaranteed, ^{229}Th was used as a yield tracer. The solution was mixed to homogenize and leave to stand overnight for isotopic equilibration. Then, we used NH_3 (25%) to raise the pH to 8 to produce an iron hydroxide precipitate that scavenges dissolved ^{234}Th and ^{229}Th (Roy-Barman et al., 1996). After waiting 24 hours for particles to settle, the precipitate was recovered by filtration through another 0.6 μm Nuclepore filter. Trapped particles were filtered onto 0.6 μm pore size Nuclepore filter.

After two weeks, ^{234}Th was quantified using non-destructive beta counting techniques in collaboration with MEL-IAEA (S. Mulsow). Filters were counted with a low-background (0.31 cpm) beta counter (Risø National Laboratory) following the procedure of Rutgers van der Loeff and Moore (1999). Before particulate and dissolved ^{234}Th measurements, the counter was calibrated with an uranium-238 standard. Blanks were measured for filter and iron precipitate. Time counting was a 10×100 min cycle for particulate ^{234}Th and 5×100 min cycle for dissolved ^{234}Th . The yield of the procedure was estimated by measuring the quantity of ^{229}Th present in the iron precipitate recovered by filtration. This precipitate was dissolved in HCl 6N and a known amount of ^{232}Th was added to an aliquot of this solution. After isotopic equilibration, thorium isotopes were purified by ion exchange column chemistry (AG1X8). The $^{229}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio was measured by mass spectrometry (Roy-Barman et al., 1996). Another aliquot of iron precipitate was used to measure ^{238}U concentration by IPC-MS, in order to evaluate quantity of ^{234}Th created by decay of ^{238}U in each samples between the iron precipitation and the ^{234}Th counting (~15 days). These data were subtracted from dissolved ^{234}Th activities measured with beta counter to have real ^{234}Th activities in dissolved fraction of seawater.

2.3 Particulate organic carbon analyses

The filtration of water samples and sediment trap samples was carried out on GF/F glass fiber filters (0.7 μm pore size). Subsample volume ranged from 25 to 250 ml. After filtration, the filters were washed with 20 ml of distilled water to remove salt and stored in a freezer for particulate organic carbon (POC) analyses. The samples were dried at 60°C. The filters were treated with fumes of concentrated HCl prior to analysis to remove carbonates. POC was quantified using a Leeman Lab 440 analyzer (Wassmann, 1991).

3. Results

3.1 Hydrography

The main water masses encountered along the transect are identified with the temperature section (Fig. 2). Atlantic water was predominant in the south and in the center of the section. It was divided in two branches which penetrated the Barents Sea from the South-West. The South Barents Atlantic-derived Water (SBAW), which was relatively warmer (4-7°C) and less dense (27.5-28 σ_t) and the North Barents Atlantic-derived Water (NBAW) where temperature ranged from 2 to 4°C. On the Sentralbanken, a specific water mass (Sentralbanken Water i.e. SW) of Arctic origin, was isolated between the SBAW and the NBAW with a temperature lower than 2°C. The NBAW reached the MIZ at about 76.5°N. At this latitude, a strong temperature gradient was observed in the entire water column corresponding to the Polar Front and the start of the ice coverage. In the northern part of the transect, Arctic water (AW) was present with temperatures lower than 0°C and salinities less than 34 psu in the upper layer due to ice melting.

3.2 Nutrients

The distribution of nitrate followed the hydrographic features described above (Fig. 3). In the upper layer (0-50 m) of Atlantic water, a clear depletion of nutrients was observed. This depletion was deep south and north of Sentralbanken. In deeper waters, nitrate concentrations were higher. Between 75°N and 76°N, the decrease of nutrients reflects the presence of NBAW. Beyond 77°N, the presence of ice in Arctic water prevents a strong depletion of nutrients (light limitation). The surface nutrient concentrations were lower than during early spring, implying that we were in bloom conditions. Previous cruises along the same transect and modeling work, showed that the spring bloom in the MIZ takes place in April/May and May/June in the central Barents Sea (Wassmann et al., 1999).

3.3 ^{234}Th activities

^{234}Th activities and POC concentrations are listed in Table 1 and depth profiles of ^{234}Th are shown in Figure 4. Uranium 238 activities were calculated from salinity using the relationship $^{238}\text{U}(\text{dpm/l}) = 0.071 \times S(\text{‰})$ (Chen et al., 1986). When total ^{234}Th activity (the sum of dissolved and particulate activities) in samples display values close to ^{238}U activity, this indicates that total ^{234}Th is in radioactive equilibrium with ^{238}U . Deviations from this equilibrium can reflect both scavenging or mineralization (Coale and Bruland, 1987). In the present study, $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibria are observed at all locations. However, ^{234}Th activities vary along the transect. At the northern stations (1, 2, 3), total ^{234}Th activities decrease between 0 and 50 m. The 50 m minimum is mostly pronounced at station 1. At these 3 stations, total ^{234}Th activities increase at depth without reaching equilibrium. At the southern stations, the largest disequilibrium are observed at the surface and the total ^{234}Th activities increase with depth (it slightly exceeds equilibrium at station 4). The particulate ^{234}Th activities are low at the surface of stations 1 and 2 and slightly increase towards bottom. At stations 3, 4 and 5 there is a maximum of particles at the surface and lower values at depth.

3.4. Trapped material

During this cruise, ^{234}Th fluxes were measured in the deepest trap (90-200m). The ^{234}Th flux range from 1814 to 4713 $\text{dpm m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (Table 3). ^{234}Th fluxes were lower in Arctic water than in Atlantic water. The lowest flux was recorded in the Polar Front area (station 3).

4. Discussion

4.1 Origins of $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium

As ^{234}Th is highly particle-reactive and sticks to all particle surfaces, the loss of ^{234}Th (i.e. $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium) from surface waters is a direct indication of the removal rate of sinking particulate matter. Coale and Bruland (1985) showed that there is a link between ^{234}Th removal

rates and new production in the open ocean. However, other mechanisms can also explain a $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium. $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium throughout the water column has been previously observed in the Arctic region. In the Chukchi Sea, total $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ activity ratio as low as 0.14 was related to particle-rich shelf waters (Moran et al., 1997). In the Chukchi slope and Makarov Basin (the interior Arctic), total $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ activity ratio ranging from 0.6 to 0.9 were observed and attributed to local biological production. Results from the North Pole indicated no significant $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium (Moran et al., 1997). In the Beaufort Sea, the distribution of the total $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ activity ratio reveals a transition, centered at the shelf break, from low values (0.4-0.6) over the shelf to elevated ratios approaching a secular equilibrium (that is when the total ^{234}Th activity is equal to the ^{238}U activity) offshore (Moran and Smith, 2000). These results were explained by shelf scavenging and lateral transport (advection). In the Northeast Water Polynya, similar $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ activity ratios (0.6-1) were observed by Cochran et al. (1995). They were explained by resuspension of particles which could scavenge thorium at shallow depths.

In the present study, total $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ activity ratio ranged from 0.5 to 0.8 at the northern stations and from 0.4 to 1.2 at the southern stations. A striking aspect of these results is the $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium present throughout the water column at all stations except at station 4. We suggest that this may be due to the presence of high suspended POC concentrations caused by high biological production, inducing local scavenging throughout the water column. In the Barents Sea, POC concentrations measured in suspended matter are higher (they range from 6 to 30 $\mu\text{mol l}^{-1}$) than in others regions of Arctic Ocean (ranges from 0.1 to 5 $\mu\text{mol l}^{-1}$; (Moran et al., 1997; Moran and Smith, 2000). It could explain the large disequilibrium of total ^{234}Th activities observed along the transect. Another additional scavenging mechanism may be the presence of dead algae and sediments in ice. Indeed, Schubert and Calvert (2001) observed that the sea-ice cover has an additional effect on sedimentation by transporting sediments from the broad shelf areas into the central Arctic basins. This material, which includes lithogenic, skeletal and organic matter, is frozen into sea-ice on the shelves (in particular in the Laptev Sea region), transported by the Transpolar

Drift and released over the Arctic Ocean during ice melt. During the summer, the melting ice results in the release and sedimentation of these particles, which could scavenge ^{234}Th from the water column.

We noted earlier that particle-rich shelf waters could be extremely depleted in ^{234}Th (Moran et al., 1997). We now evaluate if an advection of such ^{234}Th depleted water mass from the Franz Josef Land to station 1, 2 and 3 can account for the $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ activity ratio observed at these stations (~ 0.8). Following Moran et al. (1997), we assume that the ^{234}Th depletion occurred in the Franz Josef Land vicinity ($^{234}\text{Th}/^{238}\text{U} \approx 0.2$ as observed in the Chukchi Shelf) and that the ^{234}Th particulate flux was negligible during the lateral transport so that the $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ activity ratio of the water mass evolves only by radioactive decay. In these conditions, 48 days ($2 \times t_{1/2}$ of ^{234}Th) are necessary to achieve the $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium observed at the northern stations ($^{234}\text{Th}/^{238}\text{U} = 0.8$). As the distance from the Franz Josef Land to station 1, 2 and 3 is of ~ 400 km, an advective velocity of 9.6 cm s^{-1} is required to advect this water mass in 48 days. Geostrophic velocities (calculated with the Ocean Data View program of R. Schlitzer) were estimated with the σ -S data obtained during the cruise. At the northern stations, the mean current of 0 to 3 cm s^{-1} were calculated from north-east to south-west. These current velocities are not sufficient to explain the observed disequilibrium by advection of a water mass.

Horizontal eddy diffusion mechanism could maybe explain $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium observed at the northern stations. It is independent of directional flow and responds to a horizontal concentration gradient and a spatial scale only. Using the relationship for horizontal diffusivity (K_h) from Okubo (1971),

$$K_h = 0.0103L^{1.15} \quad (1)$$

where L is the length (400 km), we calculate $K_h = 5.7 \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Using $t = 48$ days, the horizontal distance over the scavenging signature could travel before being obscured by ingrowth is $(K_h \times t)^{0.5} = 49 \text{ km}$. This mechanism would generate a $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium of 0.8 (which is observed at the

northern stations) at only 10% of the distance from Franz Josef Land and the system would have returned to equilibrium before it reaches station 1.

To conclude, it appears that horizontal transport mechanisms from the Franz Josef Land to station 1, 2 and 3 do not participate in $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium. Therefore, we suggest that the large presence of high POC concentrations observed during summer is the main cause of $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibria observed along the transect in the Barents Sea. In the following, this disequilibrium will be used to quantify the POC flux.

4.2 Determining ^{234}Th fluxes

We use a simple one-dimensional box model to estimate fluxes of dissolved ^{234}Th onto particles and of particulate ^{234}Th on sinking particles. In the water column, the source of ^{234}Th is the production from ^{238}U . The main sinks are radioactive decay and removal by scavenging on settling particles (Fig.5). The activity balance for dissolved and particulate ^{234}Th are given by Coale and Bruland (1985). Assuming a steady state and that the net effect of advective and diffusive transports of ^{234}Th are small compared to uptake of ^{234}Th on particles and radioactive decay (see the previous section), we are able to calculate residence times for dissolved ^{234}Th (τ_d) and particulate ^{234}Th (τ_p):

$$\tau_d = \frac{A_{Th}^d}{J_{Th}} = \frac{A_{Th}^d}{\lambda(A_U - A_{Th}^d)} \quad (2)$$

$$\tau_p = \frac{A_{Th}^p}{P_{Th}} = \frac{A_{Th}^p}{J_{Th} - A_{Th}^p \lambda} \quad (3)$$

where A_U is the ^{238}U activity, λ is the ^{234}Th decay constant (0.0288 d^{-1}), A_{Th}^d and A_{Th}^p are dissolved and particulate ^{234}Th activities respectively. The term J_{Th} ($\text{dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) represents the net rate of removal of dissolved ^{234}Th onto particles and P_{Th} ($\text{dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) is the rate of removal of particulate ^{234}Th to sinking particles.

For the quantification of ^{234}Th fluxes and residences times, we assume that the surface depletion is balanced by an export of ^{234}Th to deeper layers. In Table 2, we report data of ^{234}Th

deficiencies, fluxes and residence times using trapezoidal integration of ^{234}Th depth profiles from 0 to 50 m and over the entire water column.

The removal rate of dissolved ^{234}Th (J_{Th}) and particulate ^{234}Th (P_{Th}) in the upper 50 m are in the range of $\sim 1100 \text{ dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ and $\sim 600\text{-}900 \text{ dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, respectively, in Arctic waters and $\sim 1730\text{-}2100 \text{ dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ and $\sim 1280\text{-}1550 \text{ dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, respectively, in Atlantic waters. Scavenging fluxes of dissolved ^{234}Th are higher than in the shelf, slope and offshore waters of the Beaufort Sea in August-September (Moran et al., 2000), but similar to those found in the Northeast Water Polynya in July-August 92-93 (Cochran et al., 1995). Particulate ^{234}Th fluxes exported from the upper 50 m are lower in Arctic waters than in Atlantic waters. Considering that the particulate fraction of ^{234}Th is associated with the phytoplankton in the surface water, the difference of particulate ^{234}Th fluxes reflects the ice cover, which limits the penetration of light, induces stratification and limits the supply of nutrients to the photic zone and the new production in Arctic waters (Luchetta et al., 2000). The ^{234}Th fluxes observed in Arctic water are identical to those measured in the Northeast Water Polynya (Cochran et al., 1995) and in the Beaufort Sea (Moran et al., 2000). When considering the entire water column in the Barents Sea, dissolved and particulate ^{234}Th fluxes are in the range of $\sim 1800\text{-}4000 \text{ dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ and $\sim 1050\text{-}2900 \text{ dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, respectively, in Arctic waters and $\sim 6100\text{-}6700 \text{ dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ and $\sim 5050 \text{ dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, respectively, in Atlantic waters.

In early spring, the entire northern Barents Sea is covered by ice and there are high concentrations of nutrients due to winter mixing. The rapid increase in solar radiation in March is the prime factor for the annual onset of primary production (Falk-Petersen et al., 2000). The retreat of the ice edge, the opening of leads, the penetration of light through the ice and the stratification results in short bloom events characteristic for the MIZ (Falk-Petersen et al., 2000). At station 3 (located at the limit of ice edge), we note a strong gradient of nitrate in July (Fig. 3). The strong vertical stability, the lack of the horizontal advected water and the minor dilution by melt water observed by Luchetta et al. (2000) at the same period in the central Barents Sea, allow us to

conclude that new nutrients did not enter the system and that changes in nutrient distribution can be associated mainly to biological activities. At station 3, a high POC content and a maximum of particulate ^{234}Th are observed. At this location, a *Phaeocystis pouchetii* bloom was observed and it was the only real bloom during the July cruise. *Phaeocystis pouchetii* produce colonies, which are “bags of water”, where the wall of bag is made of exopolymer material (TEP) and ^{234}Th could have been absorbed by this material (Niven et al., 1997). At station 3, the steady state ^{234}Th model may not account for this bloom effect and this may lead to a poor estimate of the particulate ^{234}Th flux. When bloom occurs, the total ^{234}Th activity decreases in response to the increasing export of particulate ^{234}Th . In this case, the system is not at steady state and the steady state model underestimates the export of particulate ^{234}Th (the model assumes that it is the difference between radioactive production and decay but it ignores the temporal decrease of the water column inventory that also contributes to the particle flux).

The residence time for dissolved ^{234}Th over the entire water column in Arctic and Atlantic waters ranges from 35 to 55 days but it is higher in the PF/MIZ region (~70 days). We find the same trend for particulate ^{234}Th . The residence time ranges from 7-13 days in Arctic and Atlantic waters to 25 days in the PF/MIZ. These results from Arctic and Atlantic waters are similar to those encountered in the Northeast Water Polynya (Cochran et al., 1995) and in the Beaufort Sea (Moran et al., 2000).

Irreversible scavenging is often described as a first order kinetic process:

$$J_{Th} = k_1 \times A_{Th}^d \quad (4)$$

with:

$$k_1 = \frac{1}{\tau_d} \quad (5)$$

where k_1 is the scavenging rate of ^{234}Th . There are different relationships between k_1 and the POC concentration in the surface and the deep water (Fig 6). In the surface water (0-50 m), the scavenging rate of thorium onto suspended particles is correlated to the POC content. Below 50 m,

the scavenging of thorium is independent of POC, which lower content indicates that it is already partly remineralized. The scavenging of thorium is more efficient with high content of fresh organic carbon (Coale and Bruland, 1987). In the surface layer (0-50 m), flagellates represented 30% to 50% of the POC in suspension and we note that carbon in flagellates correlate better with k_1 ($r^2 = 0.94$, Fig. 6) than POC ($r^2 = 0.81$). It suggests that small phytoplankton cells play a key role in the thorium scavenging. Thorium forms strong complexes with organic molecules containing carboxylic acid groups and carboxylated polysaccharides are known to be a large component of algal exopolymers (Niven et al., 1997). ^{234}Th complexation by dissolved exopolymers and subsequent aggregation of the exopolymers could, therefore, be an important pathway for transferring ^{234}Th from solution up the particle size spectrum to sinking aggregates. *Phaeocystis pouchetii* produces a large amount of TEP. However, the high *Phaeocystis pouchetii* concentration at station 3 did not induce a very high scavenging rate of ^{234}Th .

4.3 Calibration of sediment trap with ^{234}Th

The loss of ^{234}Th from surface waters is a direct indication of the removal rate of material on sinking particles from the upper ocean (Coale and Bruland, 1985). In recent investigations, it became clear that the predicted ^{234}Th fluxes from the water column data and those measured in drifting sediment traps often disagree, by factors of 2-3 (Buesseler, 1991; Buesseler et al., 1994; Buesseler et al., 1995; Buesseler et al., 1998). Variations in the quantity and presumably the quality of material recovered in a trap is thought to be influenced by hydrodynamic effects and swimmer related artifacts. However, in this study, the probably low current speed relative to the drifting traps and the absence of swimmers act as favorable factors to obtain a good efficiency of sediment traps. Assuming that the particulate matter flux is at steady state on time-scales of both the ^{234}Th tracer (~35 days) and the trap deployment (1 day), we can compare ^{234}Th fluxes measured on trap and model-derived ^{234}Th fluxes calculated at the same depth. These results are reported in Table 3. The ratio between ^{234}Th fluxes measured in traps and calculated by model ranges from 0.7 to 1.7 with an average of 1.1 (correlation coefficient between model-derived ^{234}Th fluxes and fluxes measured in

traps is 0.89). The lowest and largest ratios are observed at stations 2 and 3, respectively. However, as discussed earlier, at station 3, the disagreement may reflect non-steady state conditions linked to a bloom rather than trap efficiency (invoked in the previous section). If we do not take into account the station 3, the average ratio of the four remaining stations is 0.85 ± 0.15 . If particulate export decreases, the steady state model underestimates the particulate export. It is not clear if the trapping efficiency lower than 100 % reflects a loss of particle by the trap or if it is caused by a slight departure from the steady state. However, except for station 3, the comparison ^{234}Th fluxes data (traps and model) seems to be in agreement with steady state and minimizes the role of horizontal transport described in the previous section.

In some cases, sediment trap data can be flawed by trapping efficiency problems (Gardner, 1996), but in the present study there is a remarkable agreement between trap and model fluxes (as compared to previously reported differences between the thorium method and traps). We suggest that it is possible to measure accurately particulate matter fluxes with short time deployed and unpoisoned sediment traps in a Lagrangian manner.

4.4 Vertical flux of particulate organic carbon and the $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratio

Based on the scavenging model of ^{234}Th described above, the export flux of POC (P_{POC}) from the euphotic layer (50 m) can be estimated using the ^{234}Th deficit integrated between 0 and 50 m and $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratio (Buesseler et al., 1992):

$$P_{\text{POC}} = \frac{\text{POC}}{^{234}\text{Th}_p} \times \lambda \int_0^{50} (A_U - A_{\text{Th}}) dz \quad (6)$$

In the previous section, we showed that our traps had a good trapping efficiency. If POC and ^{234}Th are carried by different types of particles, there is no guaranty that the result obtained with ^{234}Th can be extended to POC. However, we have reason to believe that there is a strong coupling between particles carrying ^{234}Th and POC along the transect. In this study, trap data provide a good estimate of POC fluxes. When trap data are not available, POC fluxes must be estimated based on the $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium and on the $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratio of the particulate matter. In this case,

uncertainties on $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratio are very important. Traditionally, the $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratio of suspended particles (larger than 0.2 to 1 μm) is used. However, suspended particles are not representative of the rapidly sinking particles that are responsible for the majority of particle export from the upper ocean (Michaels and Silver, 1988; Charette et al., 1999b). Numerous studies suggest that the $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratio of particulate matter decreases when particle size increases (Moran et al., 1993; Buesseler et al., 1995). This change in $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratio may reflect the phytoplankton community because large phytoplankton cells (such as diatoms) have greater $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratios than smaller cells (Charette et al., 1999b). More recently, the use of *in situ* pumps allowed to collect large filtered particles ($>53 \mu\text{m}$). In the equatorial Pacific Ocean, $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratios measured with *in situ* pump samples ranged from 0.5 to 4.5 $\mu\text{mol dpm}^{-1}$ (Buesseler et al., 1995; Bacon et al., 1996; Murray et al., 1996). In the subtropical and equatorial Atlantic Ocean, $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratios ranged from 10 to 35 $\mu\text{mol dpm}^{-1}$ (Charette and Moran, 1999a). Only a few studies allow a direct comparison between suspended and sinking particles. During the NABE experiment, $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratios in traps were lower than $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratios in suspended particles ($>1 \mu\text{m}$; Buesseler et al., 1992) while in the subarctic northeast Pacific Ocean, $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratios in traps were higher than $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratios in suspended particles ($>1 \mu\text{m}$; Charette et al., 1999b). In the central equatorial Pacific, $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratios of trapped particles ranged from 2.5 to 7 $\mu\text{mol dpm}^{-1}$ and were 3 times higher than the ratios observed on large filtered particles ($>53 \mu\text{m}$; Murray et al., 1996). There are thus uncertainties on which $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratio to use because traps with a low collection efficiency may discriminate among particles with different $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratios.

The present study provides a new opportunity to compare $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratios between small (suspended) and trapped particles (Tables 3 and 4). Suspended POC data were determined using 0.7 μm GF/F filters (Wassmann, 1991) and particulate ^{234}Th using 0.6 μm Nuclepore filters. However, we do not think that this difference can strongly alter the $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratio of small filtered particles. From the sea surface to the depth of the trap, the average of $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratio in suspended particles was $52.0 \pm 9.9 \mu\text{mol dpm}^{-1}$. The $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratio in the traps ranged from 3.4 to 9.2 $\mu\text{mol dpm}^{-1}$.

dpm⁻¹ (average $5.3 \pm 2.2 \mu\text{mol dpm}^{-1}$). POC/²³⁴Th_p ratios in suspended particles (>0.6 μm) are thus 4 to 16 times higher than those measured in traps. This difference of POC/²³⁴Th_p ratio between suspended and trapped particles remains to be explained.

There are several sources of primary organic matter in the Arctic Ocean: sea-ice algae, phytoplankton and terrestrial organic matter (Schubert and Calvert, 2001). In this study, phytoplankton carbon (PPC) represented most of the POC in the suspended matter while carbon in fecal pellets (FPC) and detritus in the suspended material represented a small fraction of the POC (FPC represented ~1-2% of the POC in suspension). This suggests that suspended particles contained a lot of labile POC. In the photic layer, we noted a predominance of flagellates in the standing stock except at station 3 where *Phaeocystis pouchetii* were more abundant. Flagellates are not considered important for the vertical carbon flux due to their small size and low sinking rate (Reigstad, 2000). *Phaeocystis pouchetii* colony remains are a major source of TEP (Reigstad et al., submitted). TEP material possibly functioning as aggregation nucleus, could create large and fast sinking aggregates and thereby enhance vertical particle flux (Riebesell et al., 1995). We suppose that particles in suspension were aggregated and/or grazed by zooplankton and transformed into larger particles. During grazing and bacterial degradation of large aggregates, carbon is preferentially remineralized over ²³⁴Th as thorium is not sensitive to particle mineralization (Fisher et al., 1987; Arraes-Mescoff et al., 2001). ²³⁴Th tends to be enriched in pellet material, compared with bulk POC (Coale, 1990). This would lead to a strong decrease of the POC/²³⁴Th_p ratio in the large particles (pellets, aggregates) compared to small particles.

In this study, FPC ranges from 20% to 50% of carbon bulk in sedimented matter except at station 3 where FPC was smaller with a predominance of *Phaeocystis* and flagellates. In the spring bloom, Andreassen and Wassmann (1998) have observed in sediment traps that only a small fraction of intact phytoplankton (i.e. ungrazed) reached deep waters (due to retention by grazers) and that the vertical flux of biogenic matter to deep waters was dominated by fecal matter. This suggests that trapped particles were depleted in the labile POC compared to the suspended material

and it could explain low values of $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratios measured in traps. The high concentration of FPC in traps and the low $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratio of trapped material suggest that fecal pellets were a major carrier of ^{234}Th .

If we use the thorium export flux and the $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratio in suspended particles which ranges from 37.5 to 65.1 $\mu\text{mol dpm}^{-1}$ (average $52.0 \pm 9.9 \mu\text{mol dpm}^{-1}$) between the sea surface to the sediment trap depth to determine the POC export, like in previous studies, we overestimate POC flux measured in traps at 90-200 m from 2 to 16 times. When we consider the $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratio of the trapped material for the calculation, our estimates are consistent with POC fluxes measured in traps. We do not suspect a collection efficiency problem in our study. We obtained a good agreement between the POC flux measurement in the trap and the POC flux modeled with ^{234}Th . At 150 m, the average of POC export calculated with ^{234}Th scavenging model is $15.4 \pm 7.9 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ and $15.1 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for the one collected in traps (Fig. 7). The average of POC export flux over the five long stations is comparable with vertical carbon flux data simulated by Wassmann and Slagstad (1993). In this model, the average of POC flux along the same transect in the Barents Sea during the years 81, 82 and 83 in July at 75 m depth was $16.7 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Although the average of ^{234}Th -derived POC fluxes reported in this study are comparable to data obtained in the Arctic Ocean (Table 5), it seems that the highest rates of the previous studies are due to the high $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratios measured on suspended particles in the Northeast Water Polynya (Cochran et al., 1995) and in the Chukchi Shelf (Moran et al., 1997). We note also that the $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratio measured at the Northeast Water Polynya and Chukchi Shelf are as high as the $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratio in suspended particles measured in the present study.

5. Conclusion

Measurements of ^{234}Th depth profiles in the Barents Sea indicate that $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium is present in July in the entire sampling area. This is due to the high concentrations of biogenic matter in the water column. The ^{234}Th method shows that the sediment traps have a good catchment efficiency. Once we feel sure that the sediment traps work, vertical export of

carbon may be measured directly. This opportunity allows to compare to POC fluxes estimated with ^{234}Th model and measured POC fluxes. We can conclude that we have to know the $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ ratios of the sinking matter in order to improve estimates POC export by ^{234}Th model. The possibility exists that high POC fluxes previously reported in the Arctic Ocean and based on high $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratio measured on suspended particles are overestimated. We could have not reached our conclusion without a simultaneous measurement of both parameters. The knowledge of interactions of ^{234}Th with marine organic matter and fecal pellets is necessary to improve understanding factors controlling the $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ ratio in the ocean and the vertical export of carbon which are important in the global carbon cycle study.

Acknowledgements

It is a pleasure to acknowledge the sedimentation group of the Norwegian College of Fishery Science in Tromsø. We are specially grateful to C. Wexels Riser, C. Svensen and M. Reigstad for their cooperation and assistance during the cruise ALV3 and the visit of L. Coppola during one month in the lab. We wish also to acknowledge the officers and the crew of the R/V Jan Mayen for their efforts in sampling. Thanks to S. Mulsow for his help during the analysis of samples and K. Olli for phytoplankton data.

References

- Andreassen, I.J. and Wassmann, P., 1998. Vertical flux of phytoplankton and particulate biogenic matter in the marginal ice zone of the Barents sea in May 1993. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 170: 1-14.
- Arraes-Mescoff, R., Roy-Barman, M., Coppola, L., Souhaut, M., Tachikawa, K., Jeandel, C., Sempéré, R. and Yoro, C., 2001. The behavior of Al, Mn, Ba, Sr, REE and Th isotopes during *in vitro* degradation of large marine particles. *Mar. Chem.*, 73: 1-19.
- Bacon, M.P., Cochran, J.K., Hirschberg, D., Hammar, T.R. and Fleer, A.P., 1996. Export flux of carbon at the equator during EqPac time-series cruises estimated from ²³⁴Th measurements. *Deep-Sea Res.*, 43: 1133-1153.
- Buesseler, K.O., 1991. Do upper ocean sediment traps provide an accurate record of particle flux. *Nature*, 353: 420-423.
- Buesseler, K.O., Andrews, J.A., Hartman, M.C., Belostock, R. and Chai, F., 1995. Regional estimates of the export flux of particulate organic carbon derived from thorium-234 during the JGOFS EQPAC Program. *Deep-Sea Res.*, 42(2-3): 777-804.
- Buesseler, K.O., Bacon, M.P., Cochran, J.K. and Livingston, H.D., 1992. Carbon and nitrogen export during the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment estimated from ²³⁴Th:²³⁸U disequilibria. *Deep-Sea Res.*, 39: 1115-1137.
- Buesseler, K.O., Ball, L., Andrews, J., Benitez-Nelson, C., Belostock, R., Chai, F. and Chao, Y., 1998. Upper ocean export of particulate organic carbon in the Arabian Sea derived from thorium-234. *Deep-Sea Res.*, 45: 2461-2487.
- Buesseler, K.O., Michaels, A.F., Siegel, D.A. and Knap, A.H., 1994. A three dimensional time-dependent approach to calibrating sediment trap fluxes. *Global Biogeochem. Cycles*, 8(2): 179-193.
- Charette, M.A. and Moran, S.B., 1999a. Rates of particle scavenging and particulate organic carbon export estimated using ²³⁴Th as a tracer in the subtropical and equatorial Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.*, 46: 885-906.
- Charette, M.A., Moran, S.B. and Bishop, J.K.B., 1999b. ²³⁴Th as a tracer of particulate organic carbon export in the subarctic northeast Pacific Ocean. *Deep-Sea Res.*, 46: 2833-2861.
- Chen, J.H., Edwards, R.L. and Wasserburg, G.J., 1986. ²³⁸U-²³⁴U and ²³²Th in seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 80: 241-251.
- Coale, K.H., 1990. Labyrinth of doom: advice to minimize the "swimmer" component in sediment trap collections. *Limnol. Oceanogr.*, 35(6): 1376-1381.
- Coale, K.H. and Bruland, K.W., 1985. ²³⁴Th:²³⁸U disequilibria within the California current. *Limnol. Oceanogr.*, 30: 22-33.
- Coale, K.H. and Bruland, K.W., 1987. Oceanic stratified euphotic zone as elucidated by ²³⁴Th:²³⁸U disequilibria. *Limnol. Oceanogr.*, 23: 189-200.
- Cochran, J.K., Barnes, C., Achman, D. and Hirschberg, D.J., 1995. Thorium-234/Uranium-238 disequilibrium as an indicator of scavenging rates and particulate organic carbon fluxes in the Northeast Water Polynya, Greenland. *J. Geophys. Res.*, 100-C3: 4399-4410.

- Falk-Petersen, S., Hop, H., Budgell, W.P., Hegseth, E.N., Korsnes, R., Løyning, T.B., Ørbæk, J.B., Kawamura, T. and Shirasawa, K., 2000. Physical and ecological processes in the marginal ice zone of the northern Barents Sea during the summer melt period. *J. Mar. Sys.*, 27: 131-159.
- Fisher, N.S., Teyssie, J.L., Krishnaswami, S. and Baskaran, M., 1987. Accumulation of Th, Pb, U and Ra in marine phytoplankton and its geochemical significance. *Limnol. Oceanogr.*, 32(1): 131-142.
- Gardner, W.D., 1996. Sediment trap technology and sampling in surface waters. Report of the sediment trap workshop, 1st International JGOFS Symposium, Villefrance sur mer, France. May 8-12, 1995., 32 pp.
- Legendre, L., 1990. The significance of microalgal blooms for fisheries and for the export of particulate organic carbon in oceans. *J. Plankton Res.*, 12: 681-699.
- Loeng, H., 1991. Features of the physical oceanographic conditions on the Barents Sea. *Polar Res.*, 10(1): 5-18.
- Loeng, H., Ozhigin, V. and Adlandsvik, B., 1997. Water fluxes through the Barents Sea. *ICES J. Mar. Sci.*, 54: 310-317.
- Luchetta, A., Lipizer, M. and Socal, G., 2000. Temporal evolution of primary production in the central Barents Sea. *J. Mar. Sys.*, 27: 177-193.
- Michaels, A.F. and Silver, M.W., 1988. Primary production, sinking fluxes and the microbial food web. *Deep-Sea Res.*, 35: 473-490.
- Moran, S.B., Buesseler, K.O., Niven, S.E.H., Bacon, M.P., Cochran, J.K., Livingston, H.D. and Michaels, A.F., 1993. Regional variability in size-fractionated C/234Th ratios in the upper ocean: importance of biological recycling. The Oceanography Society, Seattle, WA.
- Moran, S.B., Ellis, K.M. and Smith, J.N., 1997. 234Th/238U disequilibrium in the Central Arctic Ocean: implications for particulate organic carbon export. *Deep-Sea Res.*, 44(8): 1593-1606.
- Moran, S.B. and Smith, J.N., 2000. 234Th as a tracer of scavenging and particle export in the Beaufort Sea. *Cont. Shelf Res.*, 20: 153-167.
- Murray, J.W., Young, J., Newton, J., Dunne, J., Chapin, T., Paul, B. and McCarthy, J.J., 1996. Export flux of particulate organic carbon from the central equatorial Pacific determined using a combined drifting trap-234Th approach. *Deep-Sea Res.*, 43: 1095-1132.
- Niven, S.E.H., Keplay, P.E. and Budgen, J.B.C., 1997. The role of TEP in 234Th scavenging during a coastal diatom bloom. In: P. Germain, J.C. Guary, P. Guéguénat and H. Métivier (Editors), Radionuclides in the Oceans RADOX 96-97. Proceedings Part 1: Inventories, behavior and processes. *Revue de la société Française de Radioprotection*, Cherbourg-Octeville (France), pp. 213-218.
- Reigstad, M., 2000. Plankton community and vertical flux of biogenic matter in the north Norwegian fjords: Regulating factors, temporal and spatial variations, University of Tromsø, Norway, Tromsø.
- Reigstad, M., Ratkova, T., Riser, C.W. and Wassmann, P., submitted. Plankton dynamics and vertical export in a subarctic fjord: Seasonal variations and vertical flux regulation. *J. Mar. Sys.*

- Riebesell, U., Reigstad, M., Wassmann, P., Noji, T. and Passow, U., 1995. On the trophic fate of *Phaeocystis pouchetii* (Hariot): Significance of *Phaeocystis*-derived mucus for vertical flux. *Neth. J. Sea Res.*, 33(2): 193-203.
- Roy-Barman, M., Chen, J.H. and Wasserburg, G.J., 1996. ^{230}Th - ^{232}Th systematics in the Central Pacific Ocean: the sources and the fates of thorium. *Earth Planetary Sciences Letters*, 139: 351-363.
- Rutgers van der Loeff, M.M. and Moore, W.S., 1999. Determination of natural radioactive tracers. Chapter 13 in *Methods of seawater analysis*, 3rd edition. Verlag Chemie, Weinheim, 365-397 pp.
- Schubert, C.J. and Calvert, S.E., 2001. Nitrogen and carbon isotopic composition of marine and terrestrial organic matter in Arctic Ocean sediments: implications for nutrient utilization and organic matter composition. *Deep-Sea Res.*, 48: 789-810.
- Slagstad, D. and Wassmann, P., 1997. Climate change and carbon flux in the Barents Sea: 3-D simulations of ice-distribution, primary production and vertical export of particulate organic matter. *Mem. Natl. Inst. Polar Res. (Special Issue 51)*: 119-141.
- Smetacek, V., Bodugen, B.v., Knoppers, B., R., R.P., Pollehne, F., Stegmann, P. and Zeitzschel, B., 1984. Seasonal stages characterizing the annual cycle of an inshore pelagic system. *Rapp Pv Reun Cons Int Explor Mer*, 183: 126-135.
- Wassmann, P., 1991. Sampling and analysis of marine particles with PEBENOCO (Pelagic-Benthic Coupling in the Norwegian Coastal Zone), University of Tromsø, Norway. *Marine particles : analysis and characterization*. American Geophysical Union, Washington, DC, 97-99 pp.
- Wassmann, P., Andreassen, I., Reigstad, M. and Slagstad, D., 1996. Pelagic-benthic coupling in the northeastern North Atlantic: the role of episodic events. *Mar. Ecol.*, 17: 447-471.
- Wassmann, P., Ratkova, T., Andreassen, I., Vernet, M., Pedersen, G. and Rey, F., 1999. Spring bloom development in the Marginal Ice Zone and the central Barents Sea. *Mar. Ecol.*, 20(3-4): 321-346.
- Wassmann, P. and Slagstad, D., 1993. Seasonal and annual dynamics of particulate carbon flux in the Barents Sea. *Polar Biol.*, 13: 363-372.

Figure captions

Figure 1. Long stations location during the ALV3 cruise

Figure 2. Distribution of temperature along the ALV3 transect

SBAW = South Barents Atlantic derived Water; SW = Sentralbanken Water; NBAW = North Barents Atlantic derived Water; PF/MIZ = Polar Front/Marginal Ice Zone; AW = Arctic Water

Figure 3. Distribution of nitrate along the ALV3 transect

Figure 4. Activity profiles of ^{234}Th in the Barents Sea

All activities are given in dpm.l^{-1} .

Figure 5. Irreversible uptake of ^{234}Th model

Figure 6. Adsorption rate (k_1) versus flagellates (open triangle) and total carbon concentrations in suspended particles (open and closed circle corresponds to samples at 0-50m and 50-200m, respectively). The carbon and k_1 values are averages of the upper 50 m and between 50 m and the deepest water samples

Figure 7. Model-derived POC fluxes and POC fluxes measured in traps at 90-200 m (Eq. 7)

Table 1: POC concentrations and ^{234}Th and ^{238}U activities in the Barents Sea, 1999

Station	POC ($\square\text{M}$)	Dissolved ^{234}Th <0.6 μm (dpm/l)	Particulate ^{234}Th >0.6 μm (dpm/l)	Total ^{234}Th (dpm/l)	^{238}U (dpm/l)	$^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ (dpm/dpm)
St1 (#448, 78.25°N, 34.15°E, 180m)						
10	15.16	1.45 ± 0.13	0.23 ± 0.02	1.68 ± 0.13	2.40	0.70 ± 0.06
30	12.45	1.61 ± 0.15	0.19 ± 0.02	1.80 ± 0.15	2.42	0.74 ± 0.06
50	8.25	1.00 ± 0.13	0.27 ± 0.02	1.27 ± 0.13	2.45	0.52 ± 0.05
100	5.89	1.78 ± 0.14	0.28 ± 0.02	2.06 ± 0.14	2.46	0.84 ± 0.06
150	5.70	1.33 ± 0.11	0.37 ± 0.03	1.70 ± 0.11	2.48	0.69 ± 0.05
St2 (#461, 77.62°N, 34.39°E, 197m)						
10	19.56	1.59 ± 0.15	0.21 ± 0.02	1.80 ± 0.16	2.41	0.75 ± 0.06
30	12.87	1.49 ± 0.14	0.24 ± 0.02	1.73 ± 0.14	2.46	0.71 ± 0.06
50	10.16	1.42 ± 0.13	0.23 ± 0.02	1.65 ± 0.14	2.46	0.67 ± 0.06
100	11.94	1.42 ± 0.13	0.26 ± 0.02	1.68 ± 0.14	2.46	0.68 ± 0.06
150	8.36	1.67 ± 0.15	0.31 ± 0.02	1.98 ± 0.15	2.47	0.80 ± 0.06
St3 (#474, 77.09°N, 33.78°E, 149m)						
10	19.74	1.67 ± 0.14	0.60 ± 0.05	2.27 ± 0.15	2.37	0.96 ± 0.06
20	17.87	1.31 ± 0.15	0.70 ± 0.06	2.01 ± 0.16	2.37	0.85 ± 0.07
40	9.64	1.83 ± 0.15	0.20 ± 0.02	2.03 ± 0.15	2.45	0.83 ± 0.06
60	–	1.55 ± 0.14	0.21 ± 0.02	1.76 ± 0.14	2.46	0.72 ± 0.06
90	8.46	1.90 ± 0.14	0.26 ± 0.02	2.16 ± 0.14	2.47	0.88 ± 0.06
St4 (#488, 75.13°N, 32.35°E, 249m)						
10	31.20	0.69 ± 0.13	0.40 ± 0.03	1.08 ± 0.13	2.49	0.44 ± 0.05
30	25.25	0.77 ± 0.13	0.40 ± 0.03	1.16 ± 0.13	2.49	0.47 ± 0.05
50	17.06	0.46 ± 0.09	0.70 ± 0.04	1.16 ± 0.10	2.49	0.47 ± 0.04
100	10.83	1.19 ± 0.12	0.11 ± 0.02	1.30 ± 0.12	2.48	0.52 ± 0.05
150	7.53	1.38 ± 0.14	0.20 ± 0.02	1.59 ± 0.14	2.49	0.64 ± 0.06
200	8.39	2.86 ± 0.15	0.22 ± 0.02	3.08 ± 0.15	2.48	1.24 ± 0.06
St5 (#501, 73.81°N, 31.71°E, 336m)						
10	23.25	0.77 ± 0.08	0.47 ± 0.03	1.24 ± 0.09	2.48	0.50 ± 0.04
30	21.72	0.82 ± 0.08	0.35 ± 0.02	1.17 ± 0.09	2.48	0.47 ± 0.04
50	15.40	1.54 ± 0.15	0.37 ± 0.03	1.90 ± 0.15	2.48	0.77 ± 0.06
100	10.68	1.32 ± 0.13	0.07 ± 0.01	1.39 ± 0.13	2.49	0.56 ± 0.05
200	6.38	1.66 ± 0.21	0.15 ± 0.02	1.81 ± 0.21	2.48	0.73 ± 0.08

Table 2: Calculation of ^{234}Th deficiencies, fluxes and residence times

Station	Depth range (m)	^{234}Th deficit (10^3 dpm m^{-2})	J_{Th} (dpm $\text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	P_{Th} (dpm $\text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	\square_{d} (d)	\square_{p} (d)
St1	0-50	31.6 ± 3.5	1162 ± 97	909 ± 102	49 ± 5	10 ± 1
	0-150	100.8 ± 7.8	4016 ± 217	2903 ± 225	51 ± 3	13 ± 1
St2	0-50	28.7 ± 3.6	1094 ± 99	828 ± 104	55 ± 6	11 ± 2
	0-150	100.7 ± 8.2	3927 ± 229	2900 ± 236	53 ± 4	12 ± 1
St3	0-60	21.3 ± 4.5	1176 ± 114	614 ± 129	68 ± 7	32 ± 7
	0-90	36.4 ± 5.7	1816 ± 149	1050 ± 163	73 ± 7	25 ± 4
St4	0-50	53.8 ± 2.9	2093 ± 73	1549 ± 83	13 ± 1	12 ± 1
	0-200	176.3 ± 8.9	6739 ± 248	5079 ± 257	35 ± 2	12 ± 1
St5	0-50	44.4 ± 2.8	1725 ± 71	1279 ± 80	23 ± 2	12 ± 1
	0-200	174.9 ± 13.7	6121 ± 391	5037 ± 396	42 ± 4	7 ± 1

Table 3: ^{234}Th , POC fluxes data from sediment traps versus model and $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratio in traps

Station	Trap depth (m)	^{234}Th flux in trap (dpm m ⁻² d ⁻¹)	^{234}Th flux in model (dpm m ⁻² d ⁻¹)	Ratio ^{234}Th flux (trap/model)	POC in trap (mmol m ⁻² d ⁻¹)	$\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ (μmol dpm ⁻¹)	POC model derived (mmol dpm ⁻¹ d ⁻¹)
St1	120	2118 ± 116	2053 ± 177	1.0	7.3	3.4	7.1 ± 0.7
St2	150	2074 ± 113	2900 ± 236	0.7	9.5	4.6	13.3 ± 1.3
St3	90	1814 ± 99	1050 ± 163	1.7	16.6	9.2	9.6 ± 1.6
St4	150	4147 ± 227	4857 ± 202	0.9	22.1	5.3	25.8 ± 1.8
St5	200	4713 ± 258	5037 ± 396	0.9	19.8	4.2	21.1 ± 2.0

Table 4: Particulate organic carbon, particulate ^{234}Th integrated from 0 to 50 m and 150-200m and calculated POC fluxes based on $\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ratio of small particles

Station	Depth range (m)	POC ($10^3 \mu\text{mol m}^{-2}$)	$^{234}\text{Th}_p$ (10^3dpm m^{-2})	$\text{POC}/^{234}\text{Th}_p$ ($\mu\text{mol dpm}^{-1}$)	POC flux ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)
St1	0-50	625	8.8 ± 0.4	71.2 ± 3.5	64.7 ± 8.1
	0-120	1077	19.7 ± 0.7	54.7 ± 2.0	112.3 ± 10.5
St2	0-50	909	9.2 ± 0.5	98.4 ± 4.8	81.4 ± 11.2
	0-150	1842	35.7 ± 1.1	51.7 ± 1.7	149.8 ± 13.1
St3	0-60	735	15.5 ± 1.0	47.6 ± 3.1	29.2 ± 6.4
	0-90	1010	26.9 ± 1.2	37.5 ± 1.6	39.4 ± 6.3
St4	0-50	1294	18.9 ± 0.8	68.4 ± 3.0	106.0 ± 7.5
	0-150	2401	47.2 ± 1.5	50.8 ± 1.6	247.0 ± 12.9
St5	0-50	1106	15.5 ± 0.7	71.4 ± 3.1	91.3 ± 7.1
	0-200	2378	36.5 ± 1.2	65.1 ± 2.2	327.7 ± 27.9

Table 5: ^{234}Th -derived POC fluxes in the Arctic Ocean

Zone	POC/ $^{234}\text{Th}_p$ ($\mu\text{mol dpm}^{-1}$)	POC fluxes ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	Author
Northeast Water Polynya	47	12-45	Cochran et al. (1995)
Central Arctic Ocean Chukchi Shelf	13 67	0.3-7 38	Moran et al. (1997)
Beaufort Sea	10	0.7-7	Moran et al. (2000)
Barents Sea	5 (sediment traps)	7-26	Coppola et al. (this study)
	50 (suspended particles)	55-255	

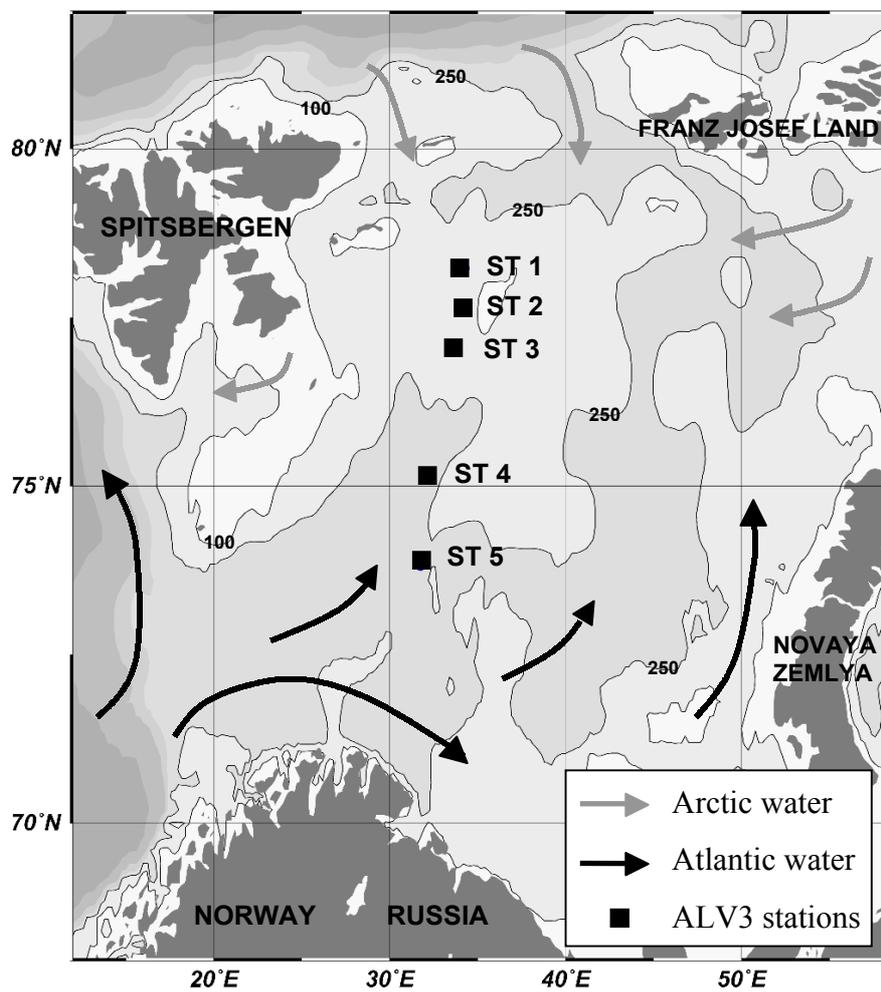


Fig. 1

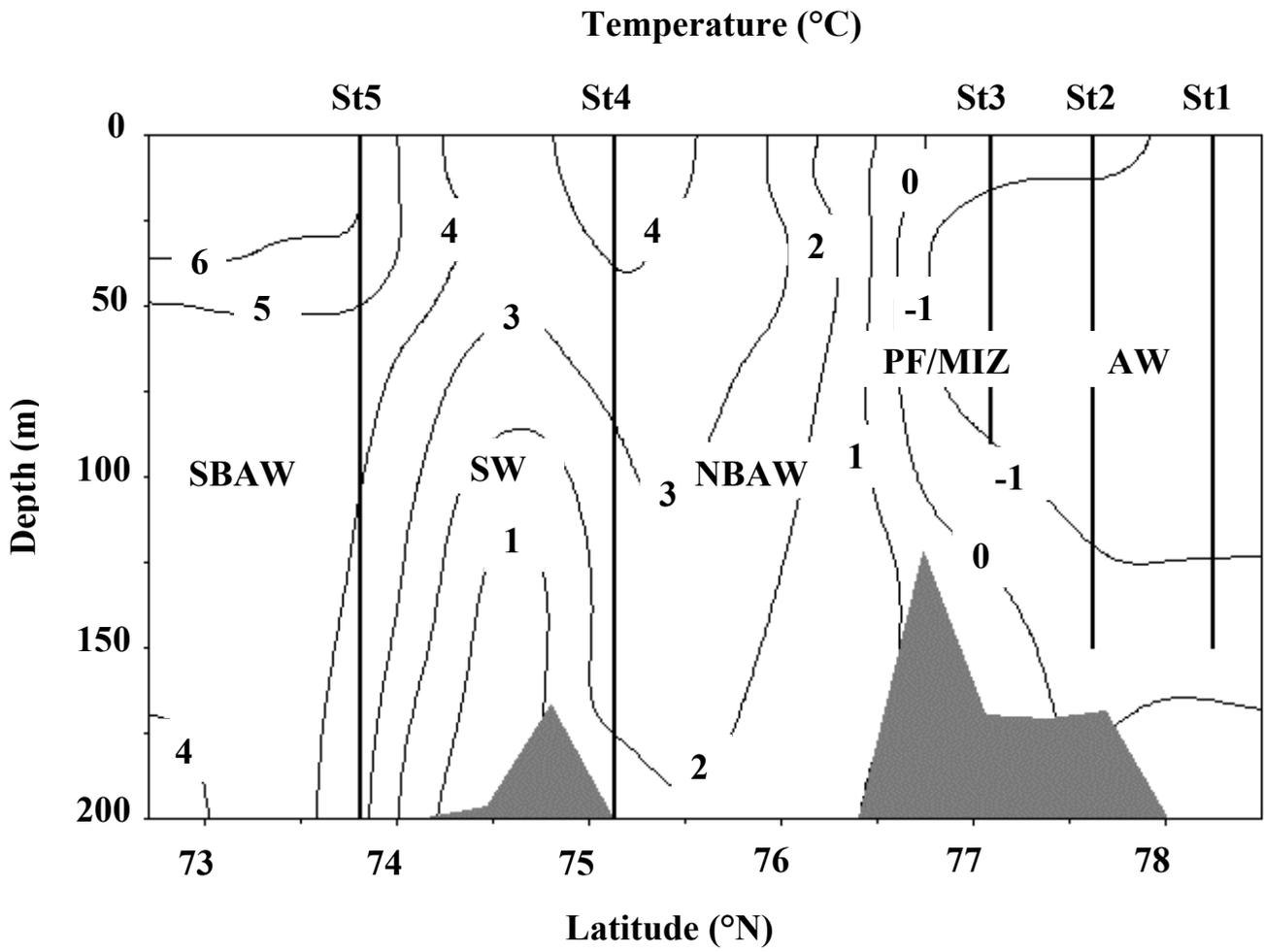


Fig.2

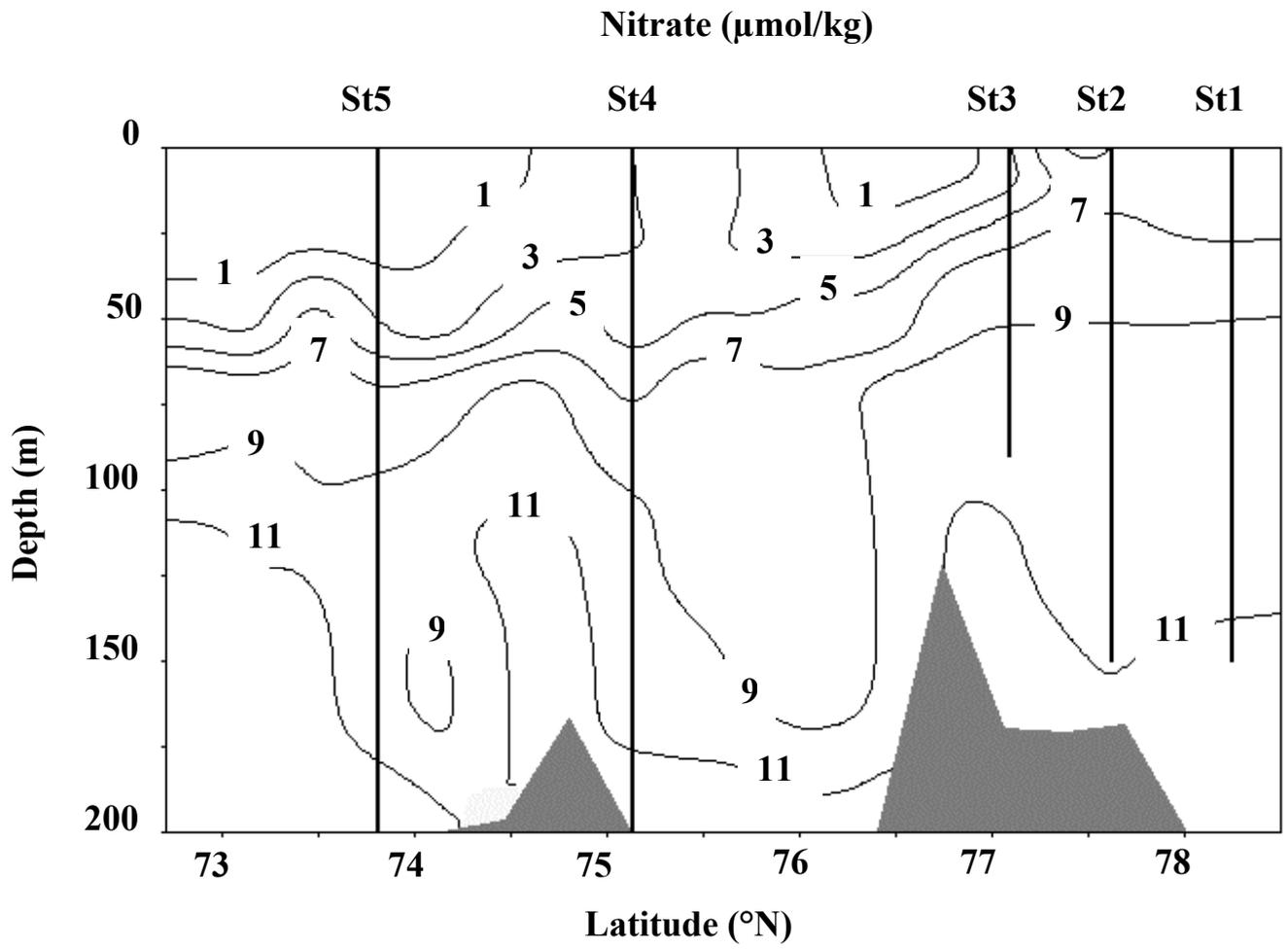


Fig.3

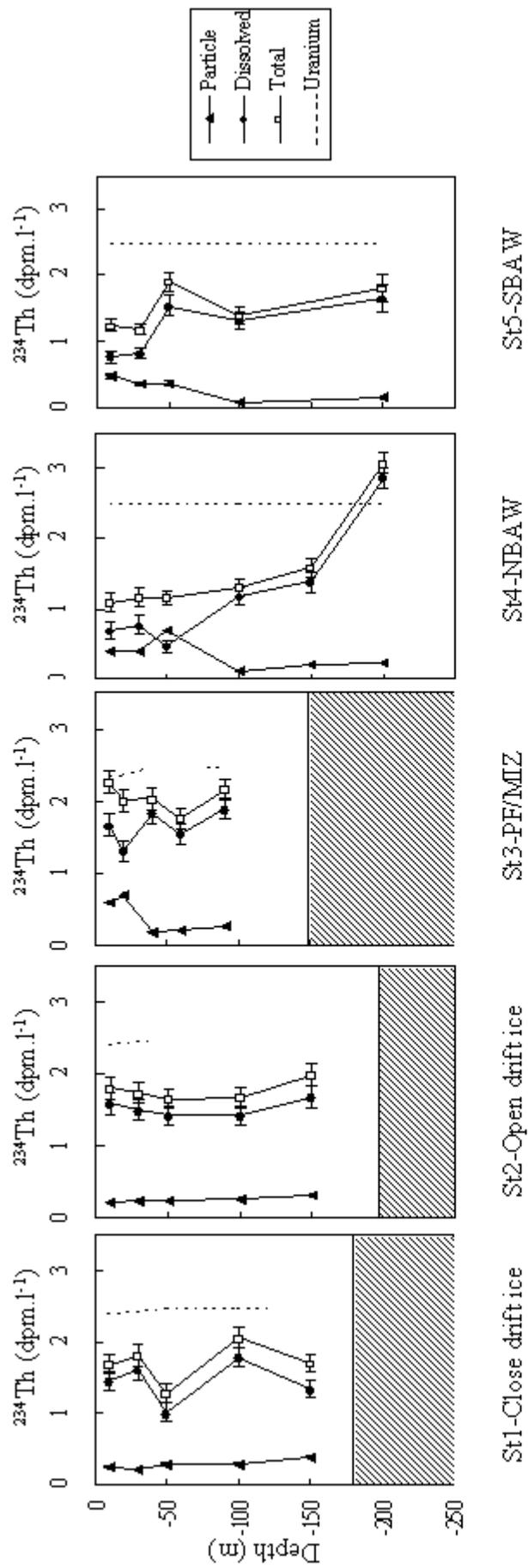


Fig.4

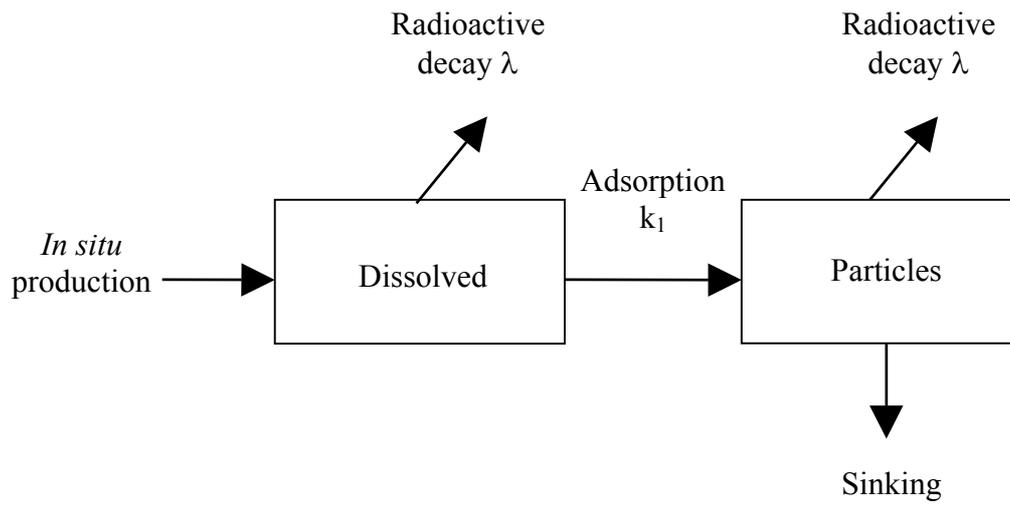


Fig. 5

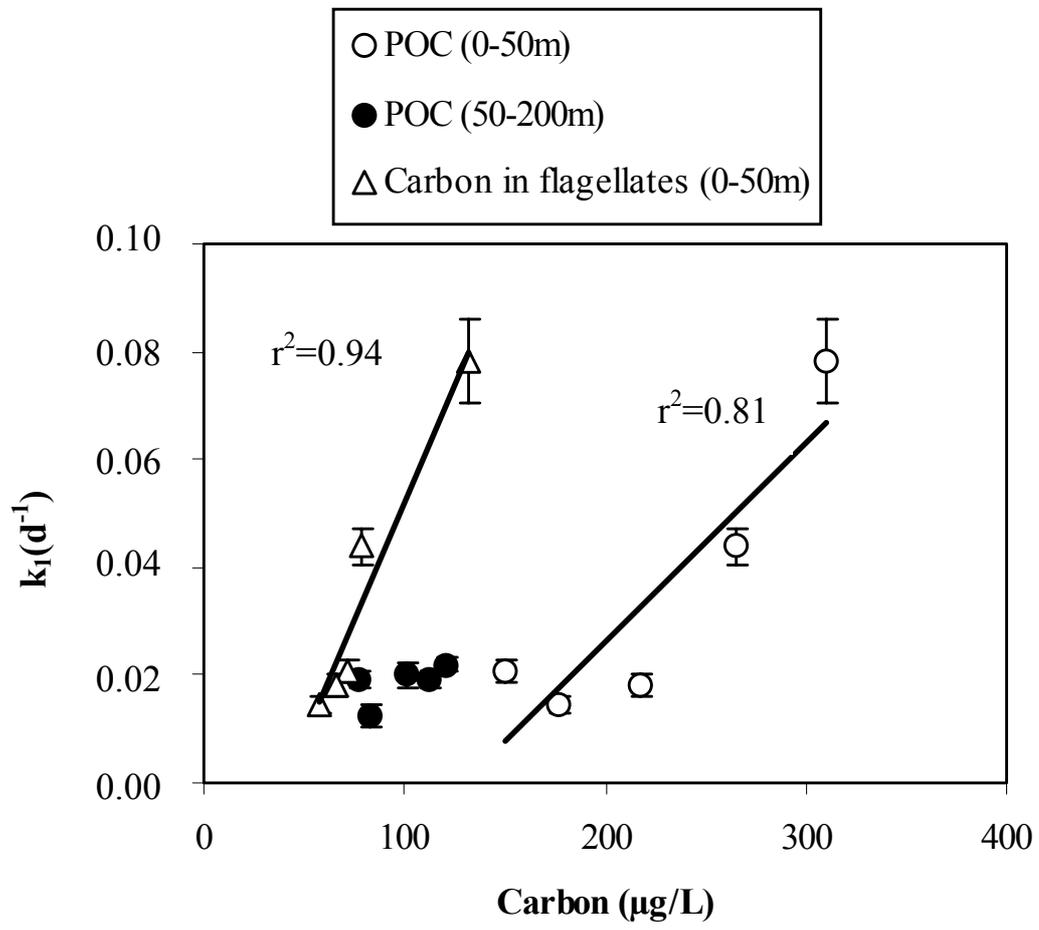


Fig.6

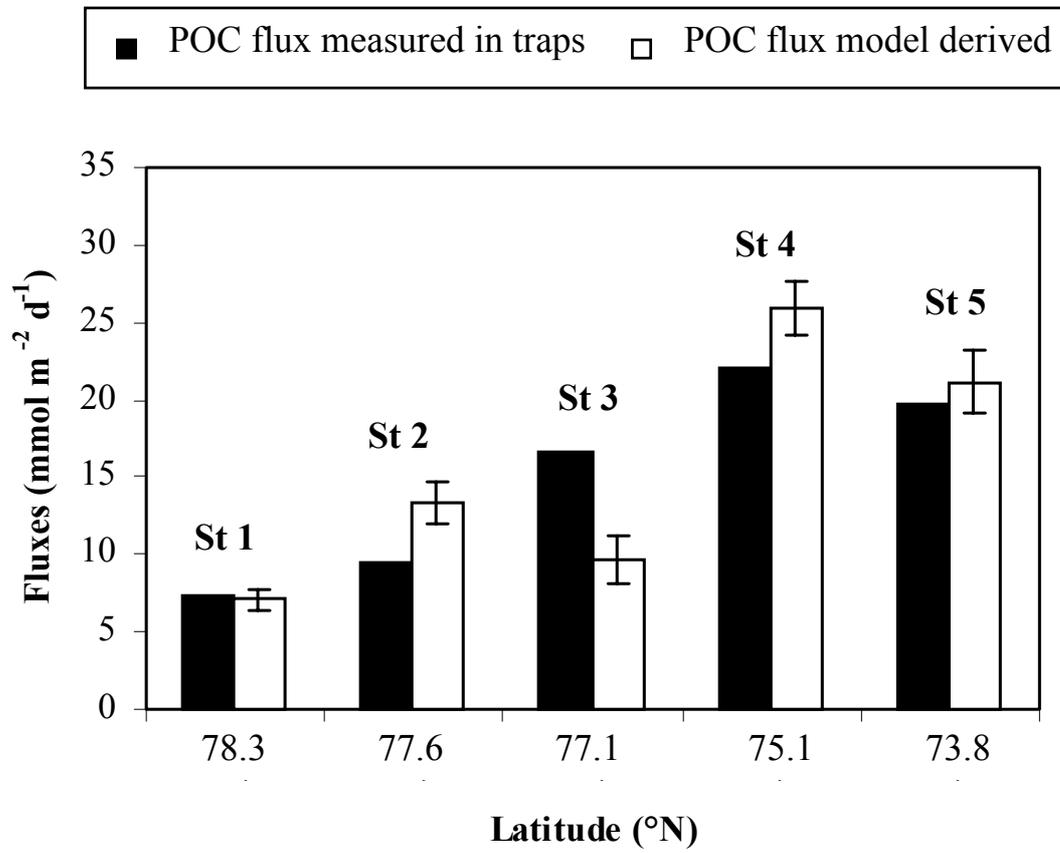


Fig.7

**CHAPITRE 4 : APPLICATIONS DES
DESEQUILIBRES DU THORIUM DANS LE
SECTEUR INDIEN DE L'OCEAN
AUSTRAL**

A- La campagne Antares 4 dans le programme ANTARES

A- 1 Intérêt et stratégie d'Antares 4

Contribution française du programme International JGOFS (“ Joint Global Ocean Flux Studies ”), le projet ANTARES, initié en 1992, a pour objectif de décrire et de modéliser le cycle du carbone et des éléments biogènes associés dans le secteur Indien de l’océan Austral. L’objectif international est de parvenir à une quantification de la part de l’océan Austral dans les stocks et les flux planétaires de matière biogène (C, N, Si) et principalement dans le cycle du carbone en relation avec les échanges de CO₂ entre l’océan et l’atmosphère et avec la séquestration d’une fraction du carbone biogène dans les eaux profondes ou les sédiments.

La campagne Antares 1 (1993) s’est intéressée aux flux de matière dans l’interface eau-sédiment dans une bande latitudinale du secteur Indien (40-52°S) regroupant plusieurs structures frontales majeures. Les autres programmes Antares 2 et 3 (1994 pendant l’été austral et 1995 pendant le printemps austral, respectivement) ont concerné l’étude et la modélisation des stocks et des flux de matière biogène dans la couche euphotique et en subsurface dans trois zones : la zone du Front Polaire (PFZ), la zone océanique ouverte en permanence (POOZ) et la zone saisonnière des glaces.

La dernière campagne d’ANTARES a eu lieu dans la région du Front Subantarctique lors de la mission Antares 4 caractérisée aux saisons biologiquement actives par :

- une dynamique intense à grande échelle et la présence de structures secondaires bien marquées à méso-échelle ;
- de fortes biomasses phytoplanctoniques associées à la fois à ces structures physiques et à un puits majeurs de CO₂ (1 GTC/an dans la zone Subantarctique; Metzl et al., 1999);
- des flux annuels importants de matériel particulaire au niveau du fond (résultats d’Antares 1)

L’objectif général d’Antares 4 est la description, la quantification et la modélisation des stocks et des flux de matière biogène (C, N, Si) produite dans la couche euphotique et exportée, en relation avec la pompe biologique de CO₂. La campagne s’est déroulée du 4/01/99 au 23/02/99 à 42-47°S de latitude et à 60-66°E de longitude à bord du N.O. Marion-Dufresne II. La zone d’étude est comprise entre les fronts Subantarctique (SAF) et Subtropical (STF), dans le bassin Kerguelen-Crozet. Les études de paramétrisation des flux de matière dans la colonne d’eau soulignent que certains processus sont mal caractérisés. Pour cela, mon travail de thèse propose d’étudier le devenir du flux vertical des particules marines et les étapes importantes de la chaîne d’échange entre la solution et les particules en se basant sur les déséquilibres des isotopes du thorium. L’intérêt d’une telle étude dans le cadre du programme Antares 4 est d’analyser la variabilité spatiale de la production exportée (estimée à partir du ²³⁴Th) en réponse à celle de la productivité des eaux de surface et de la communauté phytoplanctonique. La présence de trois fronts hydrologiques resserrés dans le secteur Indien de l’océan Austral rend complexe l’étude des mouvements de masse d’eau. Au cours de ma thèse, on se propose donc d’estimer un temps de renouvellement des masses d’eaux profondes, affectant le flux vertical de matière, à partir des

données de ^{230}Th . Enfin, nous montrerons qu'un couplage entre le ^{234}Th et le ^{230}Th peut apporter des informations nouvelles au sujet de la chute des particules marines et des paramètres contrôlant les échanges dissous-particules.

Au cours de la mission Antares 4, les structures physiques à méso-échelle ont fait l'objet d'une reconnaissance à l'aide de moyens de mesure en continu (XBT, CTD, TOWYO) déployés selon différents transects (XBT) pour une identification rapide des structures frontales ou parallèlement aux traces d'orbites du satellite TOPEX-POSEIDON (CTD, TOWYO) suivant une grille avec résolution spatiale très fine (20 km). La structure hydrologique des zones frontales adjacentes a été étudiée de façon plus détaillée (grille de transects CTD et TOWYO). En outre, la distribution associée des propriétés biologiques a été mesurée en parallèle (cartographie multiparamétrique des eaux de surface, profils multiples dans les différentes zones). Enfin, l'obtention d'images SeaWiifs avec très peu de différé a conforté le choix de la zone d'étude et révèle une décroissance continue du signal chlorophyllien depuis le début de la campagne, permettant de situer la période de l'efflorescence avant le début des opérations.

La connaissance ainsi acquise des structures à méso-échelle a permis de positionner trois stations longues (durée unitaire de 4 jours) conduites sur le mode lagrangien en suivant une bouée dérivante instrumentée, équipée d'un piège à particules situé à 200 m de profondeur. Ces stations, reportées sur la Figure 1 ont été consacrées à l'étude des processus de production et d'exportation de la matière biogène. La première de ces stations (station 3), la plus au sud, a été placée dans les eaux Subantarctiques (fortes teneurs en N, P et faibles teneurs en Si), la deuxième (station 7), dans la zone frontale comprise entre la veine du courant principal et le courant de retour des Aiguilles et enfin la troisième (station 8), la plus au nord, a été choisie dans les eaux oligotrophes Subtropicales (faibles teneurs en N, P et Si) sous influence du courant de retour des Aiguilles. Pour les stations 3 et 7, les échantillons ont été prélevés sur deux jours, notés respectivement St3J1 et St3J4 (pour 1^{er} et 4^{ème} jour) et St7J2 et St7J5 (pour 2^{ème} et 5^{ème} jour). Pour la station 8, le prélèvement d'échantillons s'est fait sur une seule journée. Entre temps, trois stations de courte durée (4 h) ont été placées sur la grille de transects CTD et TOWYO (G1, G2, G4) afin de mesurer la production exportée au-delà de la couche euphotique.

Pour les stations 3J4, 7J5 et 8J4, la colonne d'eau (dissous et petites particules) a été échantillonnée de 0 à 3500 m en 8-9 profondeurs : 10 m, 30 m (et/ou la profondeur de la fluorescence maximale), 100 m, 200 m, 500 m, 1500 m, 2500 m, 3500 m. Pour les stations 3J1, G1, G2, G4, et 7J2, les échantillons ont été prélevés de 0 à 500 m en 5 profondeurs : 10 m, 50 m, 100 m, 200 m et 500 m. Dans le cas des grosses particules marines, la colonne d'eau a été échantillonnée aux stations 3, 7 et 8 de la surface jusqu'à 2400 m de profondeur.

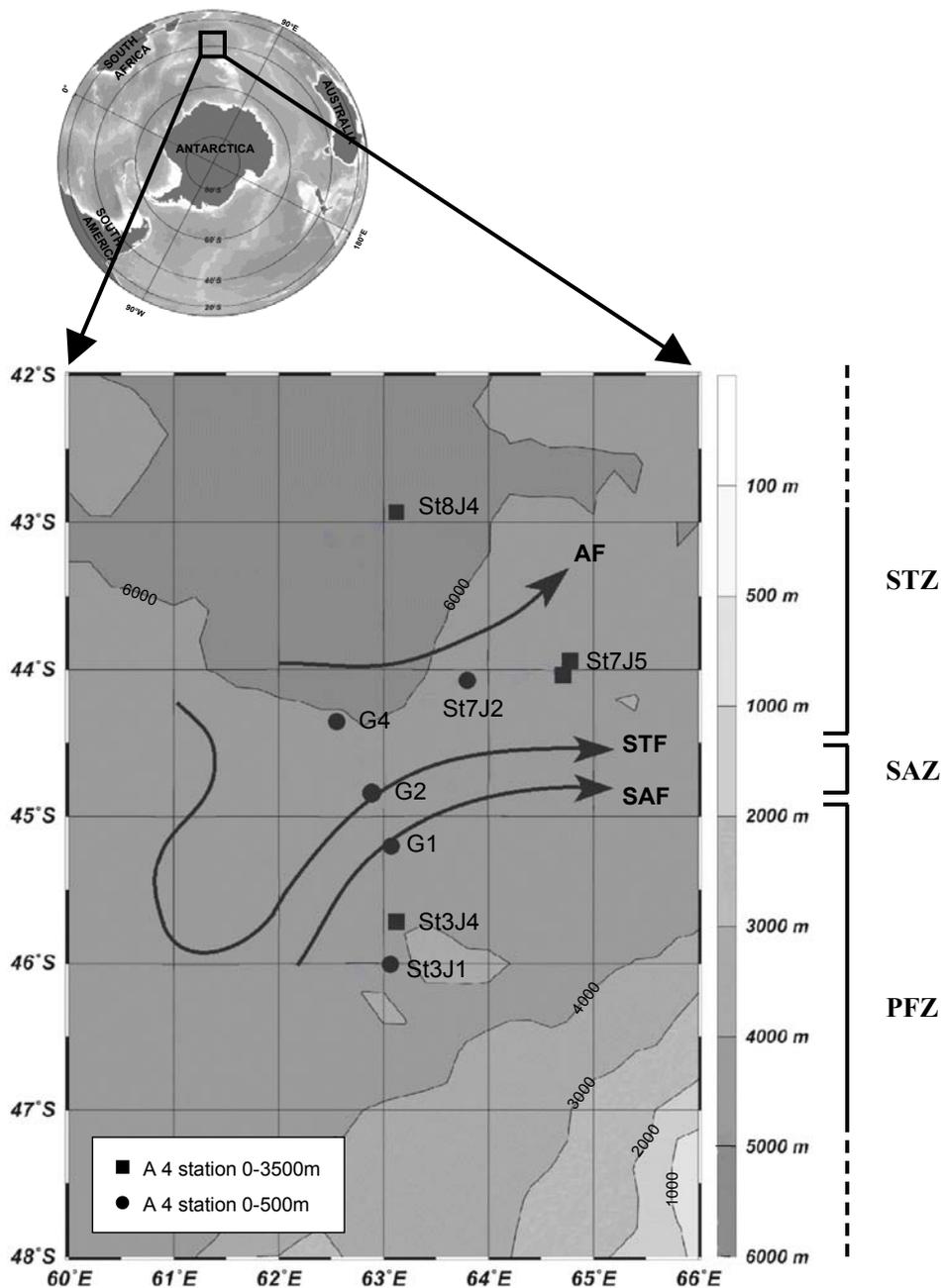


Figure 1 : Carte des fronts et stations pendant Antares 4 (SAF: Front Subantarctique; STF: Front Subtropical; AF: Front associé au courant de Retour des Aiguilles)

A- 2 Description de la zone d'étude

La zone d'échantillonnage Antares 4 est caractérisée par la confluence de trois fronts hydrographiques présents sur une largeur de 100 à 200 km. Ces fronts sont caractérisés par des critères de température et de salinité à 200 m de profondeur et délimitent des régions hydrologiques distinctes :

- le front Subantarctique (SAF) est défini par une température et une salinité de 6°C et 34,3 ‰ respectivement. Il se situe entre le front Polaire (PF) et le front Subtropical. Il coïncide

également avec la subduction de l'eau Antarctique Intermédiaire (AAIW) vers le nord. Il marque la limite nord de la zone du Front Polaire (PFZ)

- le front Subtropical (STF) est caractérisé par une température moyenne de 10°C et une salinité de 34,8 ‰. Dans le bassin de Crozet, le rapprochement du STF avec le SAF est lié à un effet d'obstacle du plateau de Kerguelen. Entre ces deux fronts se trouve la zone Subantarctique (SAZ). Au nord du STF commence la zone Subtropicale (STZ)
- le front associé au courant de retour des Aiguilles (AF) est repéré par une température supérieure à 12°C et une salinité variant de 35,1 à 35,5 ‰ (Park et al., 1993; Park and Gamberoni, 1995)

1- Les stations 3 et G1 (46-45 °S et 63°E)

Ces stations sont situées dans la PFZ (Figure 2a). Dans cette zone, les eaux de surface sont essentiellement composées d'eau Subantarctique de Surface (SASW). Ces eaux recouvrent l'AAIW qui elle-même se superpose à l'eau profonde Nord Atlantique (NADW). La NADW se caractérise au niveau de l'Atlantique Sud par une température comprise entre 3 et 4°C et une salinité de 34,9‰. Plus froide et plus salée que la NADW, l'eau profonde Circumpolaire (CDW) circule avec l'ACC tout autour du continent Antarctique et se sépare vers le nord en deux branches lorsqu'elle rencontre la NADW. L'une circule sous cette dernière (LCDW) et l'autre au-dessus (UCDW) (Machu, 2000). Enfin, au fond, on note la présence de l'eau Antarctique de Fond (AABW).

A la station 3, selon les profils de température, de salinité, de densité (θ , S , σ) et de fluorescence, la couche de mélange se situe entre 0 et 45 m et la couche euphotique entre 0 et 138 m. En surface, la concentration des nitrates (NO_3^-) est modérée ($\sim 20 \mu\text{M}$) alors que celle des silicates (SiO_2) est faible (1-2 μM ; Sedwick et al., Submitted). Toutefois, ces valeurs de sels nutritifs sont parmi les plus élevées de la zone Antares 4 : il s'agit réellement d'une région HNLC (High Nutrients and Low Chlorophyll). La quantité de fer dissous mesurée dans la PFZ semble être forte comparé à l'ensemble de l'océan Austral. En effet, un enrichissement en fer dissous et total est visible au niveau de la base de la couche de mélange. Ceci peut-être lié à un apport de sédiments provenant du plateau de Crozet (Bucciarelli, 2001).

En ce qui concerne le phytoplancton, la PFZ est dominée par le nanophytoplancton alors que les diatomées sont relativement peu présentes. On observe également une accumulation importante de coccolithophores *Michaelsaisia sp.* (Leblanc et al., Submitted).

2- Les stations 7, G2 et G4 (45-44 °S et 63,5-62,5°E)

Dans la région située entre les fronts STF et AF (Figure 2b), les eaux de surface sont un mélange d'eau de surface Subtropicale (STSW) et de SASW (Read and Pollard, 1993) avec une température supérieure à 12°C. Sous ces eaux, on note la présence d'eau Modale Subantarctique (SAMW) caractérisée par une concentration en oxygène maximale. Cette masse d'eau épaisse de

400 à 600 m est formée par la convection profonde hivernale au nord de l'ACC. Au niveau des eaux intermédiaires, on observe une salinité minimale qui met en évidence l'intrusion de l'AAIW à environ 1000 m de profondeur (Park and Gamberoni, 1997). Enfin, plus au fond, on retrouve les eaux NADW et AABW.

A la station 7, la colonne d'eau est marquée par une forte pycnocline entre 60 et 100 m. D'après les données de θ , S, σ et de fluorescence, on observe que les bases de la couche de mélange et euphotique sont très proches (70 et 76 m, respectivement). Dans la confluence Subantarctique/Subtropicale, les stations 7, G2 et G4 présentent des valeurs comparables en sels nutritifs et en fer. Dans la couche de surface, on observe des concentrations faibles en SiO_2 (0,1-0,2 μM) et en fer dissous (0,08-0,14 nM; Bucciarelli, 2001; Leblanc et al., Submitted). Bien que située au nord du STF, les eaux de surface de la station 7 sont typiques de la SAZ (faible SiO_2 et faible salinité). Ainsi, ces eaux ont sans doute été advectées depuis le sud du STF (Sedwick et al., Submitted). Dans ce cas, les nutriments provenant des eaux profondes et froides de la SAZ (et/ou PFZ) enrichiraient les eaux situées plus au nord où ils sont consommés.

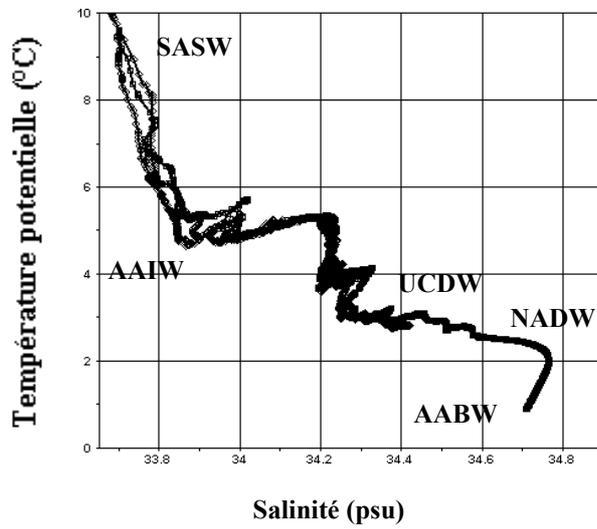
A la station 7, les coccolithophores sont majoritaires et les flagellées sont dominés par les dinoflagellés (> 10 μm). Quant aux diatomées, leurs concentrations augmentent mais elles sont à la fin de leur période de production (fin de bloom).

3- La station 8 (43°S et 62,5°E)

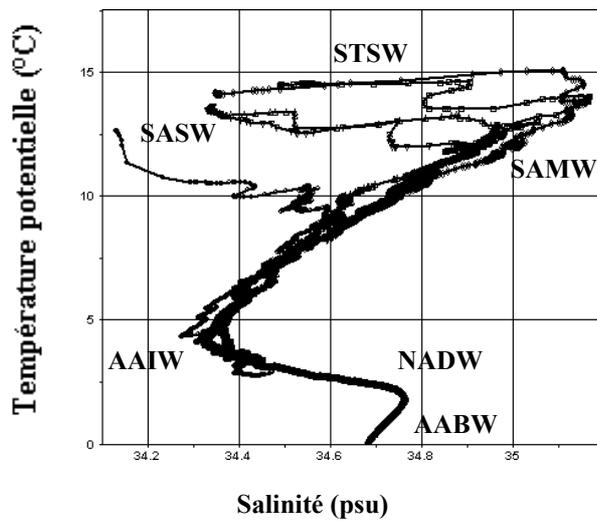
La station 8 est caractérisée, en surface, par la STSW avec une température de 18°C. En dessous, on retrouve la même configuration que les autres stations situées en STZ (voir ci-dessus) (Figure 2c).

La station 8 est une station située en zone oligotrophe. Dans la colonne d'eau, on observe une forte thermocline et pycnocline entre 75 et 100 m. Elle est marquée par une couche euphotique plus profonde que la couche de mélange (95 et 75 m, respectivement). Les concentrations en NO_3^- sont inférieures à la limite de détection (< 0,1 μM). Les concentrations des silicates et du fer dissous sont faibles (~ 1,4 μM et ~ 0,1-0,2 μM , respectivement ; Sedwick et al., Submitted). Dans ces eaux, les nitrates et les phosphates sont le premier facteur limitant, le fer étant un facteur co-limitant (Bucciarelli, 2001).

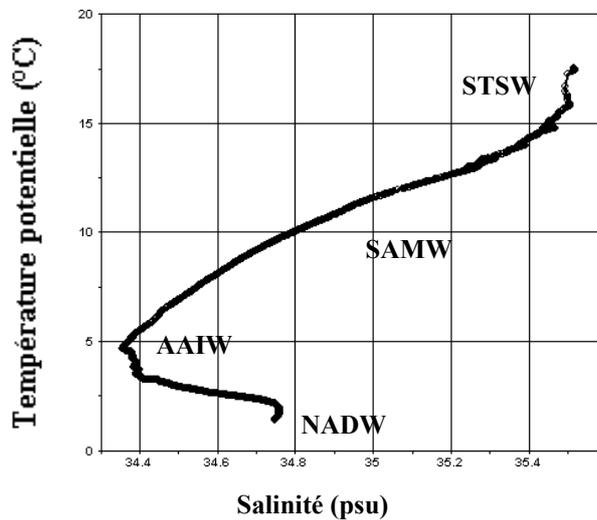
Comme pour les stations précédentes, on retrouve à la station 8 une prédominance des dinoflagellés et des diatomées en fin de bloom (Leblanc et al., Submitted).



(a) REGION PFZ (St3 et G1)



(b) REGION STZ (G2, G4 et St7)



(c) REGION STZ (St8)

Figure 2 : Diagrammes Θ -S des stations suivant les régions hydrologiques (SASW: Eau de Surface Subantarctique; STSW: Eau de Surface Subtropicale; SAMW: Eau Modale Subantarctique; AAIW: Eau Antarctique Intermédiaire; UCDW: Eau Circumpolaire Supérieure; NADW: Eau Nord Atlantique de Fond ; AABW: Eau Antarctique de Fond)

B- Estimation de la production exportée à Antares 4

B- 1 Les profils de ^{234}Th dans la colonne d'eau (voir Tableau 1)

Les activités de ^{234}Th des échantillons (dissous et petites particules) ont été mesurées en fonction de la profondeur. En parallèle, nous avons déterminé l'activité de ^{238}U à partir de la salinité en utilisant la relation ^{238}U (dpm/l) = $0,071 \times S(\text{‰})$ avec une précision de $\pm 5 \%$ (2σ) (Chen et al., 1986). Lorsque l'activité du ^{234}Th total de l'échantillon (la somme des activités dissous et particules) est égale à celle de ^{238}U , le ^{234}Th total est en équilibre séculaire avec ^{238}U c'est-à-dire que tout le ^{234}Th produit par désintégration alpha de ^{238}U est éliminé de la colonne d'eau par désintégration bêta du ^{234}Th . A partir de la base de la couche euphotique, cet équilibre est, en général, atteint jusqu'au fond de la colonne d'eau. Dans le cas où les activités de ^{234}Th total sont différentes de celles de ^{238}U , il s'agit d'un déséquilibre $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$. Un déficit en ^{234}Th est souvent lié au processus de " scavenging " : c'est un indicateur de l'export de matière particulaire vers le fond. Dans le cas inverse (excès $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$), la reminéralisation des particules rentre en jeu (Coale and Bruland, 1985; Coale and Bruland, 1987). Cependant, d'autres mécanismes peuvent expliquer ces variations par rapport à l'équilibre séculaire et seront vus dans la partie -3.

1- La fraction particulaire

Pour les petites particules ($> 0,6 \mu\text{m}$ et $< 60 \mu\text{m}$), toutes les activités de ^{234}Th mesurées dans la zone d'étude Antares 4 diminuent avec la profondeur. Cependant, on remarque que les valeurs de la couche de surface diffèrent entre elles : l'activité de ^{234}Th est relativement faible pour les stations localisées dans la PFZ (de l'ordre 0,4-0,5 dpm/l) et plus élevée dans la STZ (entre 1 et 1,3 dpm/l). En surface, l'activité du ^{234}Th pour la station 8 est légèrement inférieure aux précédentes (0,7 à 0,8 dpm/l). Enfin, pour toutes les stations, on note que les profondeurs des activités de ^{234}Th maximales sont identiques aux profondeurs de fluorescence maximales (30 à 50 m suivant les zones). Pour les grosses particules marines ($> 60 \mu\text{m}$), les profils de ^{234}Th montrent des valeurs d'activités bien inférieures à celles des petites particules (5 à 60 fois plus faibles). Comme dans le cas des petites particules, les activités du ^{234}Th dans les grosses particules sont plus faibles à la station 3 qu'aux stations 7 et 8.

Tableau 1a : Activités du ^{234}Th dans la phase dissoute (d), petites particules (p) en dpm/l pendant la mission Antares 4

Station (m)	$^{234}\text{Th}_d \pm 1\sigma$ <0,6 μm (dpm/l)	$^{234}\text{Th}_p \pm 1\sigma$ >0,6 μm (dpm/l)	$^{234}\text{Th}_t \pm 1\sigma$ (dpm/l)	^{238}U (dpm/l)	$^{234}\text{Th}/^{238}\text{U} \pm 1\sigma$ (dpm/dpm)
St3J1 (#OPA003, 46,01°S, 63,06°E, 4251m)					
10	0,3 ± 0,2	0,379 ± 0,009	0,6 ± 0,2	2,4	0,3 ± 0,1
50	1,4 ± 0,2	0,378 ± 0,011	1,8 ± 0,2	2,4	0,7 ± 0,1
100	2,3 ± 0,2	0,141 ± 0,005	2,4 ± 0,2	2,4	1,0 ± 0,1
200	2,3 ± 0,2	0,104 ± 0,004	2,4 ± 0,2	2,4	1,0 ± 0,1
500	2,2 ± 0,2	0,086 ± 0,004	2,3 ± 0,2	2,4	0,9 ± 0,1
St3J4 (#OPA077, 45,66°S, 63,11°E, 4320m)					
10	1,0 ± 0,2	0,413 ± 0,013	1,4 ± 0,2	2,4	0,6 ± 0,1
30	1,5 ± 0,2	0,517 ± 0,031	2,0 ± 0,2	2,4	0,9 ± 0,1
50	1,4 ± 0,2	0,367 ± 0,013	1,7 ± 0,2	2,4	0,7 ± 0,1
100	2,8 ± 0,2	0,149 ± 0,006	2,9 ± 0,2	2,4	1,2 ± 0,1
200	1,9 ± 0,2	0,390 ± 0,017	2,3 ± 0,2	2,4	1,0 ± 0,1
500	2,4 ± 0,2	0,094 ± 0,005	2,5 ± 0,2	2,4	1,0 ± 0,1
1500	1,7 ± 0,2	0,085 ± 0,004	1,8 ± 0,2	2,5	0,7 ± 0,1
2500	1,7 ± 0,2	0,052 ± 0,004	1,7 ± 0,2	2,5	0,7 ± 0,1
3000	-	0,133 ± 0,010	-	2,5	-
3500	1,7 ± 0,2	0,069 ± 0,004	1,8 ± 0,2	2,5	0,7 ± 0,1
G1 (#OPA097, 45,19°S, 63,08°E, 4731m)					
10	1,4 ± 0,2	0,323 ± 0,020	1,7 ± 0,2	2,4	0,2 ± 0,1
50	1,2 ± 0,2	0,337 ± 0,018	1,5 ± 0,2	2,4	0,6 ± 0,1
80	1,2 ± 0,2	0,270 ± 0,015	1,5 ± 0,2	2,4	0,6 ± 0,1
200	1,9 ± 0,2	0,114 ± 0,008	2,0 ± 0,2	2,4	0,8 ± 0,1
500	2,0 ± 0,2	0,162 ± 0,011	2,2 ± 0,2	2,4	0,9 ± 0,1
G2 (#OPA105, 44,84°S, 62,88°E, ?)					
10	1,0 ± 0,2	1,138 ± 0,056	2,1 ± 0,2	2,4	0,9 ± 0,1
35	1,3 ± 0,2	1,218 ± 0,060	2,6 ± 0,2	2,4	1,1 ± 0,1
50	1,1 ± 0,2	1,016 ± 0,049	2,1 ± 0,2	2,4	0,9 ± 0,1
200	2,7 ± 0,2	0,186 ± 0,012	2,9 ± 0,2	2,5	1,2 ± 0,1
500	2,7 ± 0,2	0,148 ± 0,010	2,8 ± 0,2	2,4	1,2 ± 0,1
G4 (#OPA124, 44,33°S, 62,53°E, 4928m)					
10	1,3 ± 0,2	1,020 ± 0,048	2,4 ± 0,2	2,5	1,0 ± 0,1
30	1,0 ± 0,2	0,944 ± 0,042	1,9 ± 0,2	2,5	0,8 ± 0,1
100	2,5 ± 0,2	0,371 ± 0,019	2,9 ± 0,2	2,4	1,2 ± 0,1
200	2,4 ± 0,2	0,187 ± 0,011	2,6 ± 0,2	2,5	1,0 ± 0,1
500	2,2 ± 0,2	0,164 ± 0,010	2,4 ± 0,2	2,5	1,0 ± 0,1
St7J2 (#OPA168, 44,07°S, 63,73°E, 4928m)					
10	1,0 ± 0,2	1,263 ± 0,033	2,3 ± 0,2	2,4	0,9 ± 0,1
35	0,8 ± 0,2	1,106 ± 0,029	2,0 ± 0,2	2,4	0,8 ± 0,1
100	1,8 ± 0,1	0,183 ± 0,007	2,0 ± 0,1	2,5	0,8 ± 0,1
200	2,2 ± 0,2	0,110 ± 0,005	2,3 ± 0,1	2,5	0,9 ± 0,1
500	2,2 ± 0,2	0,110 ± 0,005	2,3 ± 0,2	2,5	0,9 ± 0,1
St7J5 (#OPA240/244, 44,01°S, 64,73°E, 4551/4798m)					
10	0,9 ± 0,2	0,985 ± 0,028	1,9 ± 0,2	2,4	0,8 ± 0,1
40	0,8 ± 0,1	0,911 ± 0,022	1,7 ± 0,2	2,4	0,7 ± 0,1
100	2,1 ± 0,1	0,318 ± 0,007	2,4 ± 0,1	2,5	1,0 ± 0,1
200	2,2 ± 0,2	0,154 ± 0,006	2,3 ± 0,2	2,5	0,9 ± 0,1
500	2,3 ± 0,2	0,107 ± 0,005	2,4 ± 0,2	2,5	1,0 ± 0,1
1500	2,8 ± 0,2	0,082 ± 0,004	2,9 ± 0,2	2,5	1,2 ± 0,1
2500	2,4 ± 0,2	0,074 ± 0,004	2,5 ± 0,2	2,5	1,0 ± 0,1
3500	2,1 ± 0,2	0,091 ± 0,005	2,2 ± 0,2	2,5	0,9 ± 0,1
St8J4 (#OPA324, 42,91°S, 63,08°E, 4998m)					
10	1,4 ± 0,1	0,799 ± 0,015	2,2 ± 0,1	2,5	0,9 ± 0,1
46	1,2 ± 0,2	0,726 ± 0,020	1,9 ± 0,2	2,5	0,8 ± 0,1
100	1,9 ± 0,2	0,334 ± 0,008	2,3 ± 0,2	2,5	0,9 ± 0,1
200	2,2 ± 0,2	0,152 ± 0,006	2,4 ± 0,2	2,5	0,9 ± 0,1
500	2,3 ± 0,2	0,077 ± 0,005	2,4 ± 0,2	2,5	1,0 ± 0,1
1500	2,8 ± 0,2	0,098 ± 0,004	2,9 ± 0,2	2,4	1,2 ± 0,1
2500	2,5 ± 0,2	0,085 ± 0,005	2,6 ± 0,2	2,5	1,1 ± 0,1
3500	2,4 ± 0,2	0,086 ± 0,005	2,5 ± 0,2	2,5	1,0 ± 0,1

Tableau 1b : Activités du ^{234}Th dans les grosses particules (g) en (dpm/10³l) pendant la mission Antares 4 (pompes *in situ*)

Station (m)	$^{234}\text{Th}_g \pm 1\sigma$ >60 μm (dpm/10 ³ l)
St3 (#OPA029-45, 46°S, 62.8°E, 4227 m)	
100	8,4 \pm 0,1
1000	0,5 \pm 0,1
1500	5,1 \pm 0,5
2400	0,8 \pm 0,3
St7 (#OPA164-184, 44°S, 63.8°E, 4769 m)	
30	30,4 \pm 0,3
100	6,7 \pm 0,1
200	31,1 \pm 1,0
500	5,4 \pm 0,1
1500	1,9 \pm 0,1
2400	2,1 \pm 0,1
St8 (#OPA324-340, 42.9°S, 63.1°E, 4998 m)	
100	29,8 \pm 0,2
200	21,8 \pm 0,1
500	5,8 \pm 0,1
1000	28,9 \pm 0,5
1500	11,4 \pm 0,1
2400	2,5 \pm 0,1

2- Le déséquilibre $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$

Pour les stations localisées dans la PFZ, les rapports $^{234}\text{Th}(\text{total})/^{238}\text{U}$ dans la couche de surface (0-500 m) sont compris entre 0,26 et 1 avec un excès de 1,22 à 100 m de profondeur pour la station 3J4 (Figure 3a). Au-delà de la couche photique (100 m), les activités du ^{234}Th atteignent l'équilibre séculaire aux stations 3J1 et G1. Bien que situés à la même position géographique, les profils observés aux stations 3J1 et 3J4 montrent des activités en ^{234}Th bien différentes. Ceci peut s'expliquer, en partie, par le passage d'une dépression dans la zone d'étude entre le 1^{er} et le 4^{ème} jour d'échantillonnage. De ce fait, les eaux de surface ont pu être mélangées et perturbées ainsi les activités initiales du ^{234}Th . Au-delà de 500 m de profondeur on observe un déséquilibre constant ($^{234}\text{Th}/^{238}\text{U} = 0,7$) dans la couche profonde (500-3500 m) dans la station 3J4 (Figure 3c). Ceci sera explicité ultérieurement dans le paragraphe 3. Dans la région STZ, les profils de ^{234}Th montrent un équilibre séculaire quasi permanent le long de la colonne d'eau (Figure 3b). Un faible excès de l'ordre de 1,15 est observé aux stations G2, G4 et 7J5 à 500 m, 100 m et 1500 m respectivement. Enfin, pour la station 8J4, on retrouve un profil de ^{234}Th identique à celui de la station 7J5 avec aussi un excès du rapport $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ égal à 1,15 à 1500 m de profondeur (Figure 3c).

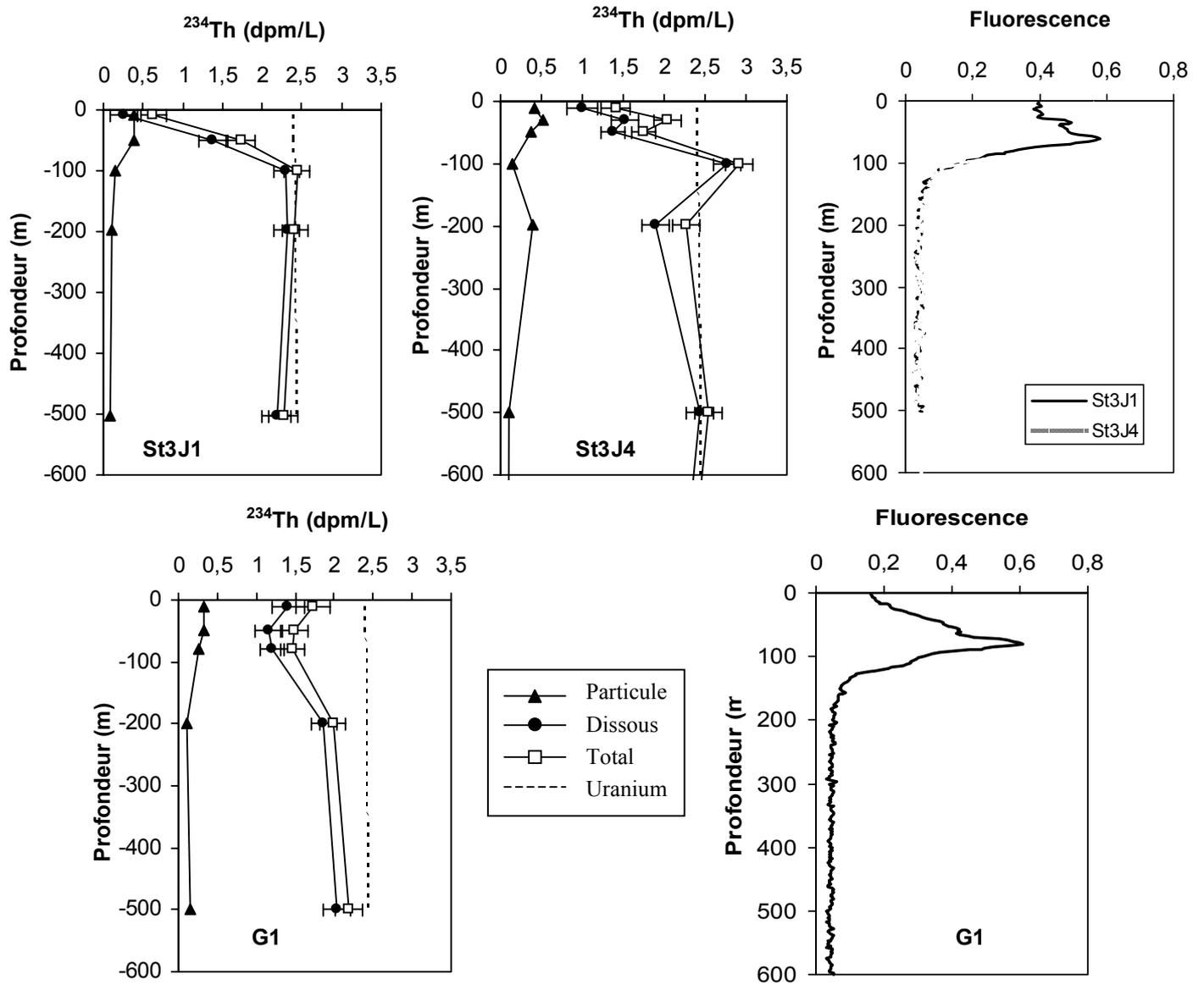


Figure 3a: Profils des activités du ^{234}Th (en dpm/l) et de fluorescence dans la PFZ (0-500 m)

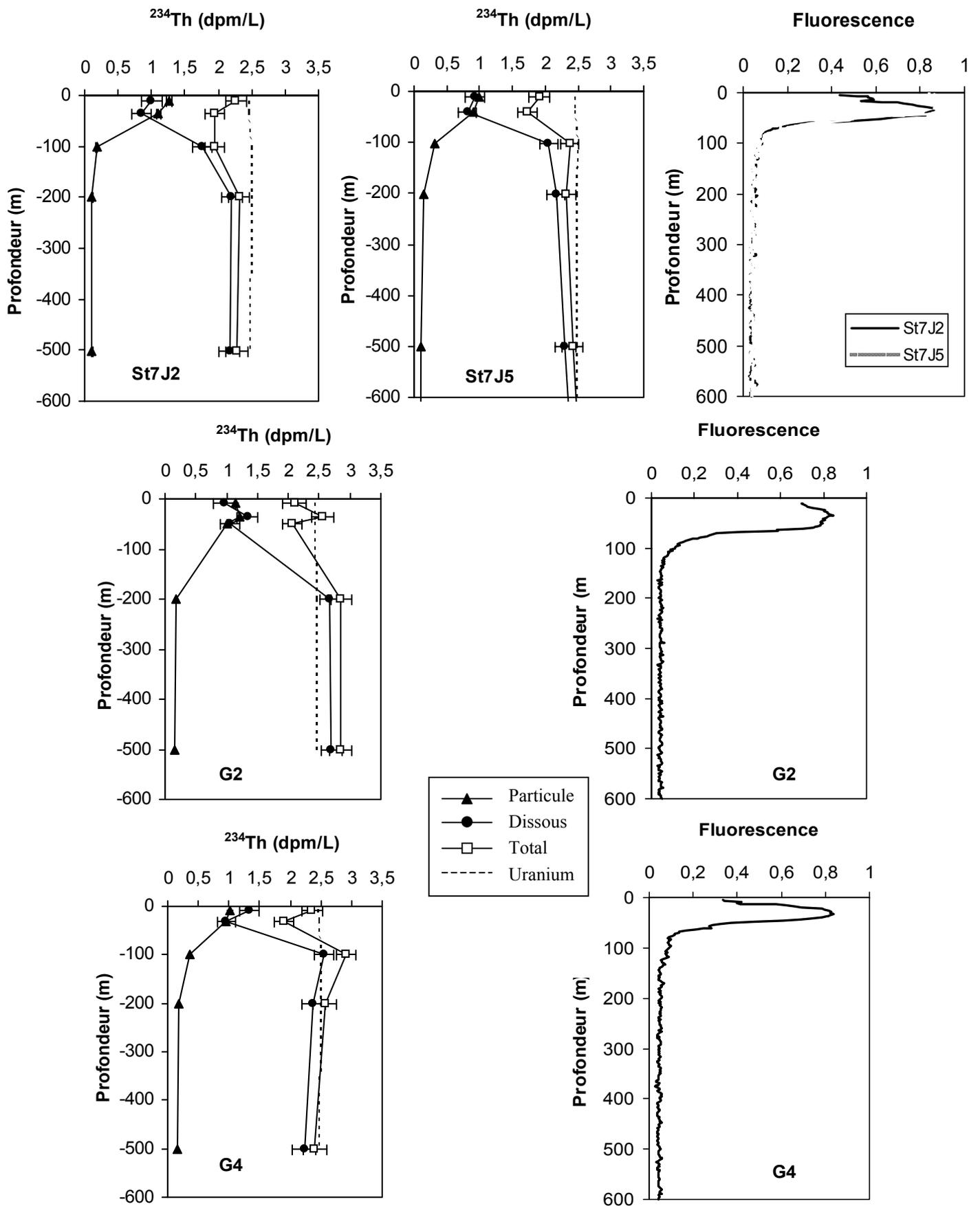


Figure 3b: Profils des activités du ^{234}Th (en dpm/l) et de fluorescence dans la STZ (0-500 m)

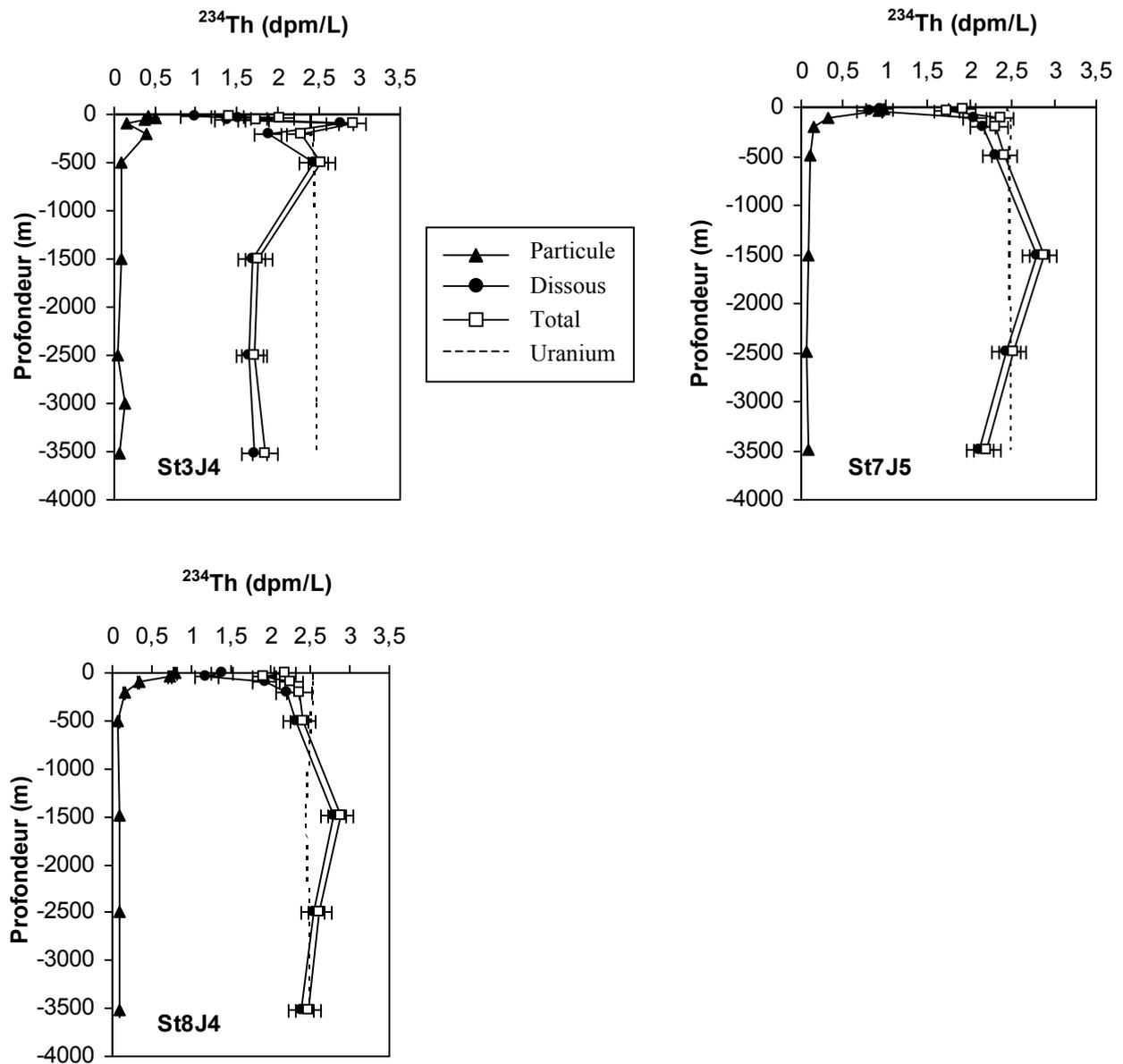


Figure 3c: Profils des activités du ²³⁴Th (en dpm/l) aux stations 3, 7 et 8 (0-3500 m)

3- Discussion qualitative des résultats

Etant donné que le ²³⁴Th est un élément réactif aux particules et de courte demi-vie, sa concentration dans les particules est proportionnelle à la quantité de particules présentes dans la colonne d'eau. En effet, les petites particules (ou particules en suspension) sont plus importantes en surface car liées à la production biologique (corrélée avec la fluorescence) et diminuent en profondeur notamment à cause de la dégradation bactérienne. L'étude du ²³⁴Th faite en mer de Barents montre une bonne corrélation, en surface, entre la vitesse d'absorption du ²³⁴Th (terme k_1) et la quantité de carbone contenue dans les flagellés, constituant dans cette zone la majorité des particules en suspension (Coppola et al. Accepted ; Chapitre 3). Le fait que les activités de ²³⁴Th sur les grosses particules soient beaucoup plus faibles s'expliquent par l'abondance de ces dernières. En effet, dans la colonne d'eau, le temps de résidence (et donc l'abondance) des grosses particules

est faible. Ceci est lié à leurs vitesses de chute plus importantes (100 à 1000 m/j) qui dépendent de leurs densités et de leurs tailles. Ainsi, la faible quantité des grosses particules dans la colonne d'eau limite les activités du ^{234}Th sur ces dernières.

La plupart des valeurs de $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ dans la colonne d'eau, pendant la mission Antares 4, suivent un schéma classique : déséquilibre entre 0 et 100 m lié à l'activité biologique et équilibre séculaire au fond. Cependant, deux points doivent être éclaircis.

Dans le but de mieux cerner les activités du ^{234}Th dissous (obtenues avec un compteur bêta), d'autres mesures ont été effectuées en parallèle par S. Mulsow et al. (2000) à l'aide d'un compteur gamma (prélèvement à l'aide des cartouches de manganèse montées sur les pompes *in situ* utilisées à Antares 4). Cependant, seuls les échantillons entre 0 et 500 m de profondeur ont été analysés par les deux méthodes aux stations 3, 7 et 8. A ces profondeurs, les activités du ^{234}Th dissous mesurées en gamma sont, en moyenne, 5 à 10 % plus élevées aux trois stations. Cette différence reste faible et cela suggère que les activités du ^{234}Th mesurées en bêta sont fiables malgré la faible quantité d'eau de mer utilisée pour le comptage bêta du ^{234}Th dissous (5 litres) par rapport au comptage gamma (entre 200 et 850 litres).

Dans la couche d'eau profonde (1500 – 3500 m) de la station 3J4, le déséquilibre constant $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ semble lié à un problème de mesures des activités de ^{234}Th et pour ces profondeurs seuls les mesures bêta sont disponibles. En effet, malgré la proximité du plateau des îles Kerguelen (650 km) et d'un haut-fond à cet endroit de la zone pouvant apporter par advection des particules lithogènes (resuspension de sédiments), on n'observe aucune augmentation du ^{234}Th dans les particules au-delà de 1500 m de profondeur (Bacon and Rutgers van der Loeff, 1989 ; Turnewitsch and Springer, 2001). En fait, seules les incertitudes liées aux mesures de volume des échantillons filtrés (voir Chapitre 2) pourraient expliquer l'écart important entre le ^{234}Th total et ^{238}U de la station 3J4.

L'autre point concerne le maximum d'activité du ^{234}Th total (et de dissous) observé à 1500 m de profondeur pour les stations 7J5 et 8J4 dans la STZ. Une hypothèse pourrait expliquer cet excès de ^{234}Th total par rapport à l'équilibre séculaire. La présence d'activité bactérienne visible en surface dans la STZ (Panagiotopoulos et al., Submitted) pourrait être responsable d'une reminéralisation importante de la matière organique. En outre, si cette matière est constituée, en majorité, de composés labiles "jeunes" (notamment de carbone), cette reminéralisation pourrait alors amener du ^{234}Th dissous en quantité non négligeable.

B- 2 Estimation des flux nets de ^{234}Th

Pour estimer les flux de ^{234}Th dissous se fixant sur les particules (terme J_{Th}) et de ^{234}Th particulaire chutant vers le fond de la colonne d'eau (terme F_{Th}), on utilise le modèle irréversible décrit dans le chapitre 1 (Eq 1 à 4). Dans ce cas, on suppose un état stationnaire et on néglige les transports advectif et diffusif (supposés petits par rapport à l'export de ^{234}Th sur les particules et la décroissance radioactive). De même, on peut estimer les temps de résidence pour la fraction dissoute et particulaire du ^{234}Th (τ_d et τ_p) :

$$\tau_d = \frac{{}^{234}\text{Th}_d}{J_{\text{Th}}} = \frac{{}^{234}\text{Th}_d}{\lambda({}^{238}\text{U} - {}^{234}\text{Th}_d)} \quad (1)$$

$$\tau_p = \frac{{}^{234}\text{Th}_p}{P_{\text{Th}}} = \frac{{}^{234}\text{Th}_p}{\lambda({}^{238}\text{U} - {}^{234}\text{Th}_t)} \quad (2)$$

où ${}^{238}\text{U}$ représente l'activité de l'uranium 238, λ la décroissance radioactive ($0,028 \text{ j}^{-1}$) et ${}^{234}\text{Th}_p$, ${}^{234}\text{Th}_d$, ${}^{234}\text{Th}_t$, les activités du ${}^{234}\text{Th}$ dans le dissous, les particules et le total, respectivement. Pour le calcul de ces termes, on intègre les activités de ${}^{234}\text{Th}$ et ${}^{238}\text{U}$ par la méthode des trapèzes dans une couche d'eau de 0 à 100 m et pour toute la colonne d'eau (Tableau 2).

En surface (0-100 m), on observe des flux J_{Th} égaux à $2200 \text{ dpm/m}^2/\text{j}$ pour la PFZ et variant de 1500 à $3300 \text{ dpm/m}^2/\text{j}$ pour la STZ. Pour l'export de ${}^{234}\text{Th}$ particulaire à 100 m, les flux F_{Th} sont compris entre 1280 et $1600 \text{ dpm/m}^2/\text{j}$ pour la PFZ et entre 120 et $1250 \text{ dpm/m}^2/\text{j}$ pour la STZ. A la station 3, les flux F_{Th} sont nettement différents suivant le jour de prélèvement des échantillons (J1 et J4). Ceci est probablement dû aux processus physiques induits par le passage d'une dépression entre ces deux stations, bouleversant ainsi l'état de la couche de mélange dans la colonne d'eau. D'après les données hydrologiques, cela influencerait uniquement la couche 0-200 m et homogénéiserait les profondeurs situées entre 0 et 50 m (à la station 3J1, la température est constante entre 0 et 25 m et jusqu'à 55 m pour la station 3J4). Dans ce cas présent, on peut penser qu'un modèle irréversible hors état stationnaire serait plus à même d'estimer correctement les flux F_{Th} à la station 3. Au contraire, les flux F_{Th} calculés au jour J2 et J5 de la station 7 sont plus stables. Dans ce cas là, l'état stationnaire appliqué au déséquilibre Th/U est approprié pour estimer le flux F_{Th} .

En comparant avec les autres flux de ${}^{234}\text{Th}$ estimés à l'état stationnaire entre 0 et 100 m dans d'autres parties de l'océan Austral, ces valeurs paraissent assez faibles. Le long de la longitude 170°W (55° à 70°S) et le long de la latitude $76,5^\circ\text{S}$ (168°E à 177°W) en mer de Ross, les flux de ${}^{234}\text{Th}$ sont compris entre 1000 et $3500 \text{ dpm/m}^2/\text{j}$ pendant l'été Austral 97 (Buesseler et al., 2000b; Cochran et al., 2000). La valeur moyenne de ce flux atteint $3200 \text{ dpm/m}^2/\text{j}$ au Front Polaire pendant le printemps Austral 92 (Rutgers van der Loeff et al., 1997). Nos faibles valeurs de flux de ${}^{234}\text{Th}$ sont dues probablement à la baisse de l'activité biologique (donc peu d'export de ${}^{234}\text{Th}$) en cette période de fin de bloom pendant la mission Antares 4.

A première vue, il apparaît que l'export de ${}^{234}\text{Th}$ est plus important dans la PFZ que dans la STZ. Dans la STZ, on remarque que les plus faibles flux F_{Th} ont lieu pour les stations G2 et G4 situées sur et au nord du STF, respectivement. En progressant vers le nord de la zone, on s'aperçoit que ces flux augmentent. Dans les régions de la PFZ et de la STZ, aucune corrélation n'est évidente entre les flux F_{Th} et le contenu de chlorophylle (Chla) ainsi qu'entre les flux F_{Th} et les flux de production primaire (PP) mesurés aux mêmes stations (B. Quéguiner, communication personnelle). Il existerait donc un découplage entre l'activité biologique en surface et l'export de ${}^{234}\text{Th}$ vers le

fond (Buesseler, 1998). Dans la PFZ, le plus fort flux de ^{234}Th exporté a lieu pour la station G1, c'est-à-dire sur le SAF. Ce flux important pourrait donc être associé, en surface, à des apports supplémentaires de particules qui accentueraient l'export. En effet, Leblanc et al. (submitted) ont observé une dérive latérale de biomasse (silice biogène, BSi) corrélée à un pic de silice lithogène (LSi) en dessous de la pycnocline (40-60 m). Cet apport pourrait enrichir la couche de surface en particules lithogènes et biogènes susceptibles d'exporter le ^{234}Th vers le fond (Bucciarelli, 2001).

Tableau 2: Flux et temps de résidence du ^{234}Th dans le dissous (J_{Th} et τ_d) et les petites particules (F_{Th} et τ_p) intégrés entre 0-100 m, 0-500 m et 0-3500 m

Station	Profondeur (m)	$F_{\text{Th}} \pm 1\sigma$ (dpm/m ² /j)	$J_{\text{Th}} \pm 1\sigma$ (dpm/m ² /j)	$\tau_d \pm 1\sigma$ (j)	$\tau_p \pm 1\sigma$ (j)
	0-100	1831 ± 95	2639 ± 166	47 ± 4	15 ± 1
	0-500	2475 ± 89	4467 ± 171	231 ± 13	28 ± 1
St3J4	0-100	735 ± 28	1606 ± 71	98 ± 6	41 ± 2
	0-500	299 ± 10	4031 ± 149	257 ± 13	433 ± 18
	0-3500	62535 ± 1800	73156 ± 2233	83 ± 4	6 ± 0,2
G1	0-100	1627 ± 103	2247 ± 176	37 ± 4	13 ± 1
	0-500	6923 ± 293	9410 ± 437	91 ± 6	13 ± 1
G2	0-100	122 ± 6	1504 ± 122	32 ± 4	395 ± 25
	0-500	-3460 ± 106	1976 ± 70	574 ± 29	-55 ± 2
G4	0-100	311 ± 13	2216 ± 125	66 ± 5	213 ± 11
	0-500	-573 ± 21	3648 ± 148	297 ± 17	-256 ± 11
St7J2	0-100	1212 ± 52	3265 ± 221	33 ± 3	59 ± 3
	0-500	3758 ± 124	7184 ± 265	134 ± 7	32 ± 1
St7J5	0-100	1254 ± 52	3148 ± 197	36 ± 3	53 ± 2
	0-500	2503 ± 76	6195 ± 211	160 ± 8	51 ± 2
	0-3500	-6365 ± 145	4677 ± 112	1802 ± 61	-60 ± 2
St8J4	0-100	1187 ± 46	2833 ± 151	47 ± 4	48 ± 2
	0-500	2860 ± 89	6193 ± 214	165 ± 8	41 ± 1
	0-3500	-13122 ± 288	-2159 ± 49	-4042 ± 131	-29 ± 1

En ce qui concerne les temps de résidence du ^{234}Th dissous (τ_d) estimés entre 0 et 100 m, les valeurs varient de 40 à 100 j dans la PFZ et de 30 à 70 j dans la STZ. Pour les temps de résidence du ^{234}Th particulaire (τ_p), les données sont comprises entre 15 et 40 j dans la PFZ et entre 50 et 400 j dans la STZ dont les maximales sont mesurées aux stations G2 et G4. Ces dernières situées dans la

confluence Subantarctique/Subtropicale (i.e. zone frontale convergente) subissent la diffusion verticale ascendante. Ceci peut donc être responsable soit de l'apport de particules en suspension, comme pour le fer (Bucciarelli, 2001), soit du stockage de ces dernières dans la couche de surface et par conséquent prolongerait le temps de résidence du ^{234}Th particulaire entre 0 et 100 m.

B- 3 Estimation du rapport $\text{POC}/^{234}\text{Th}$

A partir du modèle irréversible du ^{234}Th , il est possible de déterminer un flux de carbone exporté depuis la couche surface (ici on choisit arbitrairement de 0 à 100 m, profondeur de la couche euphotique). Pour cela, on utilise le flux de ^{234}Th exporté sur les particules (estimé dans le paragraphe précédent) et un rapport entre le Carbone Organique Particulaire (POC, Particulate Organic Carbon) et le ^{234}Th particulaire (rapport $\text{POC}/^{234}\text{Th}$) intégrés de 0 à 100 m (Buesseler et al., 1992).

Aux stations longues, les concentrations de POC sur les petites particules (filtres GF/F > 0,7 μm) entre 0 et 100 m varient de 5,6 à 11 $\mu\text{mol/l}$, la plus faible valeur étant mesurée dans la PFZ (station 3) et la plus élevée à la station G2 (STZ) (Leblanc et al., Submitted). Pour les grosses particules collectées avec les pompes *in situ* (filtres > 60 μm), les concentrations de POC à 100 m varient de 8,4 nmol/l pour la station 3 (PFZ) à 5,3 nmol/l pour la station 7 (STZ) (Panagiotopoulos et al., Submitted).

En intégrant les concentrations de ^{234}Th et de POC sur les particules en suspension (notés pp pour petites particules) de 0 à 100 m pour toutes les stations de la zone Antares 4, on observe une certaine corrélation entre les deux paramètres (Tableau 3 et Figure 4). La pente de la droite de régression $(\text{POC}/^{234}\text{Th})_{\text{pp}}$ est égale à 14 $\mu\text{mol/dpm}$ ($r^2 = 0,89$). Si on moyenne les rapports $(\text{POC}/^{234}\text{Th})_{\text{pp}}$ de chaque station, on obtient une valeur de $17,3 \pm 2,4 \mu\text{mol/dpm}$. La similitude des deux valeurs montre la cohérence et la stabilité des données. Plus en détail, les rapports $(\text{POC}/^{234}\text{Th})_{\text{pp}}$ sont compris entre 10 et 29 $\mu\text{mol/dpm}$, avec des valeurs plus élevées dans la PFZ (maximum à la station G1) et plus faibles dans la STZ (minimum à la station 8J4; Figure 5a). En ce qui concerne les grosses particules filtrées (notés gp), le rapport $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ est 25 fois plus faible (figure 5b). Il est de 1 $\mu\text{mol/dpm}$ dans la PFZ (station 3) et de 0,4 $\mu\text{mol/dpm}$ dans la STZ (station 7).

Cette différence des rapports $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ avec la taille des particules a souvent été observée dans les études précédentes (Coppola et al., Accepted ; Chapitre 3). Ce rapport varie également dans l'espace et le temps à cause, notamment, des changements de la productivité biologique et de l'export de particules (Moran et al. 1993; Buesseler et al. 1995). Une connaissance plus approfondie sur la nature de la variabilité des rapports $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ dans les particules marines est essentielle pour valider l'utilisation du ^{234}Th afin d'estimer les flux de POC exportés depuis la surface de l'océan.

Tableau 3: Rapport POC/²³⁴Th et flux de carbone exporté à 100 m estimés avec le modèle irréversible du ²³⁴Th à l'état stationnaire

Station	Profondeur (m)	POC (10 ³ ×μmol/m ²)	²³⁴ Th _p ± 1σ (10 ³ ×dpm/m ²)	POC/Th ± 1σ (μmol/dpm)	F _{POC} pp ± 1σ (mmolC/m ² /j)	F _{POC} gp ± 1σ (mmolC/m ² /j)
St3J1	0-100	511	28 ± 1	18 ± 1	33 ± 2	1,82 ± 0,10
St3J4	0-100	608	31 ± 2	20 ± 1	14 ± 1	0,73 ± 0,03
G1	0-100	648	22 ± 1	29 ± 1	47 ± 4	1,62 ± 0,10
G2	0-100	1107	46 ± 3	24 ± 1	3 ± 0,5	0,049 ± 0,003
G4	0-100	822	66 ± 3	13 ± 1	4 ± 0,5	0,13 ± 0,01
St7J2	0-100	711	72 ± 2	10 ± 0,5	12 ± 1	0,49 ± 0,02
St7J5	0-100	897	65 ± 2	13 ± 0,5	17 ± 1	0,51 ± 0,02
St8J4	0-100	631	56 ± 2	11 ± 0,5	13 ± 1	0,48 ± 0,02

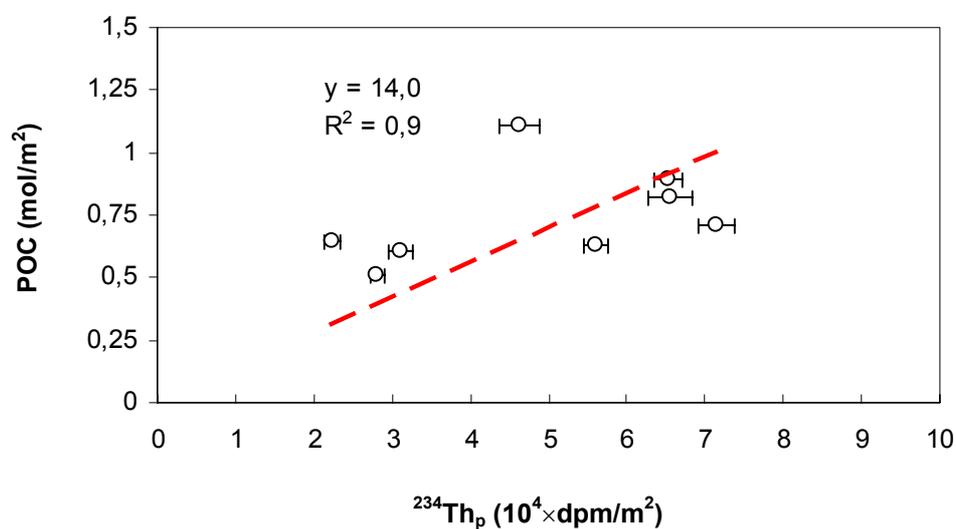


Figure 4 : Corrélation du ²³⁴Th sur les petites particules en fonction du Carbone Organique Particulaire (POC) intégrés de 0 à 100 m

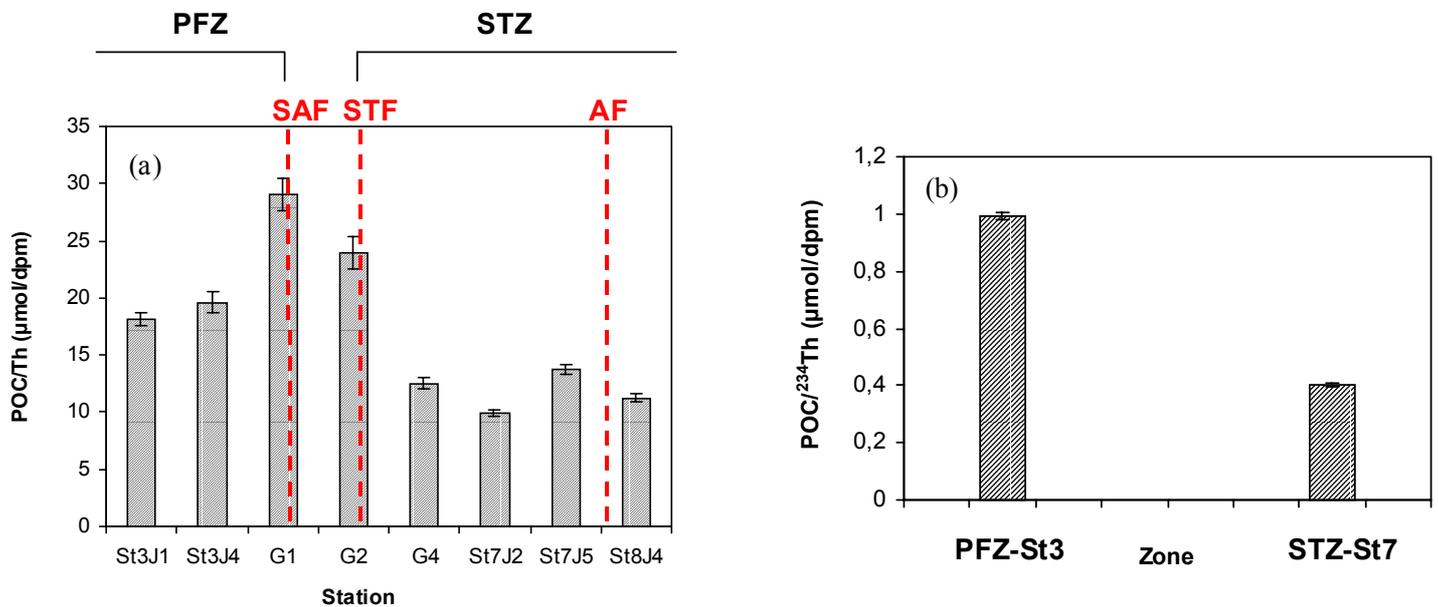


Figure 5 : Variation du rapport $POC/^{234}Th$ sur les petites (a) et les grosses (b) particules en fonction des stations

En fonction de la taille des particules, les évolutions des rapports $POC/^{234}Th$ sont variables. Les études à ce sujet sont contradictoires. Des travaux récents ont montré que les rapports $POC/^{234}Th$ peuvent augmenter avec la taille des particules (Niven et al. 1995; Buessler et al. 1996; Charrette et Moran, 1999; Charrette et al. 1999). En supposant les concentrations du ^{234}Th et du POC proportionnelles, respectivement, à la surface et au volume des particules, Moran et al. (1993) suggèrent que l'augmentation du rapport $POC/^{234}Th$ avec la taille des particules est associée avec la diminution du rapport de la surface sur le volume des cellules lors de leurs croissances. Cependant, la compilation des rapports $POC/^{234}Th$ avec plusieurs tailles de particules montre que ce rapport peut aussi diminuer avec la taille des particules (Figure 6; Burd et al., 2001; Moran et al., 1993).

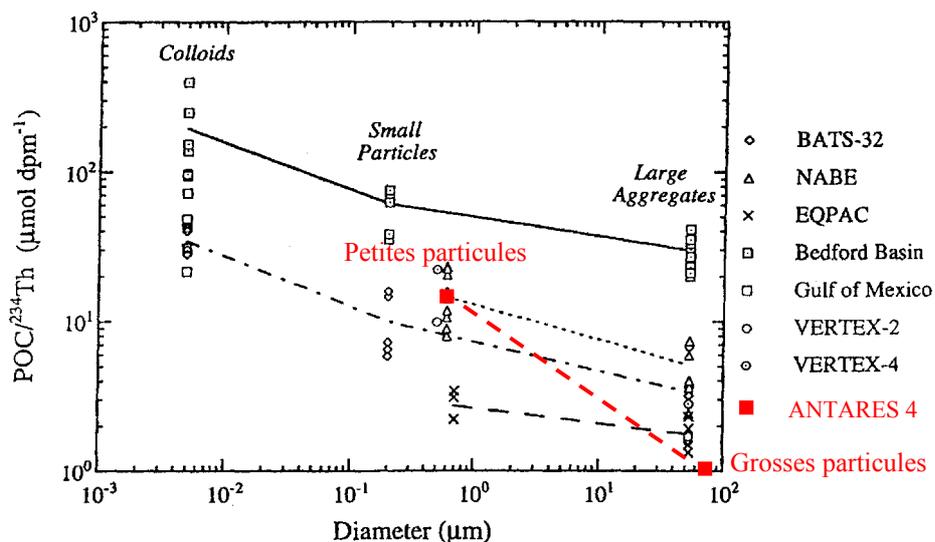


Figure 6 : Evolution des rapports $POC/^{234}Th$ en fonction de la taille des particules en surface (d'après Burd et al. 2000)

Les études menées par Moran et al. (1993) et Buesseler et al. (1995) expliquent que cela peut-être du à une reminéralisation préférentielle du POC via les processus biologiques. Dans un modèle utilisant les processus d'adsorption et d'agrégation du ^{234}Th et plusieurs classes de particules marines (colloïdes, petites et grosses), Burd et al. (2000) ont aussi montré que le rapport $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ diminue quand la taille des particules augmente. Plus récemment, en mer de Barents, on trouve que les rapports $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ mesurés sur des particules piégées sont 10 fois plus faibles que ceux mesurés dans les particules en suspension (Coppola et al., Accepted; Chapitre 3). A Antares 4, nous invoquons les mêmes variations des rapports $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ dues probablement à des processus de reminéralisation et de la désintégration du ^{234}Th dans les petites particules (Figure 7).

La comparaison du comportement du ^{234}Th avec le POC passe par une bonne compréhension du mécanisme de “ scavenging ” du thorium (terme k_1 , l'inverse de τ_d). Certaines études ont montré une corrélation importante entre k_1 et le POC. Elles suggèrent que l'intensité du “ scavenging ” du ^{234}Th serait due à l'implication de particule d'exopolymère transparent (TEP, en anglais) dans un bloom côtier de diatomées (Niven et al., 1997), à la présence de colloïdes et au rôle joué par des cellules d'eau chaude oligotrophe (“ warm-core ring ”) dans le Golfe du Mexique (Baskaran et al., 1992; Baskaran et al., 1996). Il est cependant certain que les variations affectant l'intensité du “ scavenging ” du ^{234}Th sont dues à la nature des particules et par conséquent à la composition de la communauté phytoplanctonique.

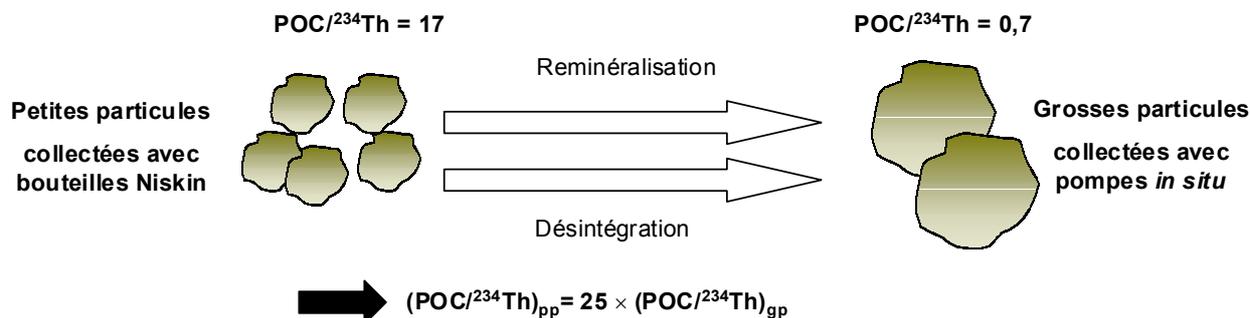


Figure 7: Schéma conceptuel des processus pouvant expliquer la variation du rapport $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ en fonction de la taille des particules marines à Antares 4

Dans l'étude menée en mer de Barents, la forte corrélation $k_1 - \text{POC}$ montre l'importance de la matière organique fraîche (peu dégradée) contenue dans les particules en suspension représentées dans cette zone par les flagellées (Coppola et al., Accepted; Chapitre 3). Dans cette région, un découplage est observé entre la surface où le POC et le k_1 sont corrélés et le fond où cette corrélation disparaît. En outre, un nombre important de pelotes fécales dans les pièges susceptibles d'emmagasiner du ^{234}Th et contenant peu de POC à cause de la dégradation bactérienne, pourrait expliquer la différence observée entre les rapports $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ contenus dans les petites et les grosses particules piégées. Dans la zone d'étude Antares 4, une telle corrélation entre k_1 et POC n'est pas observée. D'une part, les concentrations de POC mesurées sont beaucoup plus faibles que celles observées en mer de Barents. D'autre part, le fait que la mission Antares 4 ait eu lieu à la fin de la

floraison printanière favorise la présence de la matière organique dégradée dans la colonne d'eau. Enfin, la présence de diatomées en fin de bloom dans la STZ conduit à un rapport $(\text{POC}/^{234}\text{Th})_{\text{pp}}$ plus petit. En effet, en cette période, les frustules (enveloppes de ces algues unicellulaires) sont pauvres en carbone organique mais elles ont une bonne absorption du ^{234}Th (Rutgers van der Loeff et al., 1997). On note également, une augmentation du rapport $(\text{POC}/^{234}\text{Th})_{\text{pp}}$ en fonction de la profondeur (0-200 m), quelque soit la zone, alors qu'on s'attendrait à l'inverse, en accord avec un renouvellement ("turnover" en anglais) du carbone plus rapide que le thorium (Murray et al., 1989). Ceci traduit l'effet de la désintégration du ^{234}Th plus rapide que la reminéralisation du POC.

Un des autres facteurs susceptibles d'être responsable de cette variabilité des rapports $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ concerne les instruments de collecte des particules marines. Dans une étude récente, Bishop et al. (1999) observe une variabilité importante du POC avec la taille des particules suivant la méthode de prélèvement. Ils suggèrent une variation de 20 à 400 % entre les concentrations de POC filtrées (particules collectées à partir de pompes MULVFS) et celles mesurées à partir des bouteilles Niskin (particules en suspension). Bien que ces deux méthodes ont pour but de prélever les particules dans le stock de matière en suspension, les tailles de celles-ci divergent. Au cours d'Antares 4, le POC et le ^{234}Th des grosses particules ont été collectées à partir de pompes *in situ*. Ces dernières collectent à la fois des grosses et des petites particules alors que les grosses particules sédimentant sont collectées dans des pièges. Ainsi, on s'attendrait à avoir des concentrations de POC et de ^{234}Th différentes entre celles mesurées à l'aide des pompes *in situ* et des pièges dérivants. Par exemple, pour les échantillons collectés à la station 3 et à 200 m (seules ces données sont disponibles), si on considère une vitesse de chute des grosses particules de l'ordre de 100 m/j, les flux de POC déduits des mesures des pompes *in situ* sont, en moyenne, 2 fois plus faibles que ceux mesurés à partir des pièges (B. Quéguiner, communication personnelle). Ceci suggère une dégradation plus importante pour les grosses particules filtrées, cohérent avec les résultats sur l'étude de la dégradation bactérienne des grosses particules marines (Panagiotopoulos et al., Submitted). Toutefois, comme aucune activité de ^{234}Th dans les pièges n'a été mesurée, il n'est pas possible de discuter sur les variations du rapport $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ entre les grosses particules piégées et filtrées. Seules une comparaison entre les flux de carbone estimés à partir du ^{234}Th (via les pompes *in situ*) et ceux mesurés dans les pièges permettra de voir si une telle différence existe à Antares 4.

Bien que les particules en suspension soient plus abondantes que les grosses, ces dernières sont un vecteur essentiel dans la chute verticale de la matière depuis la surface. Par conséquent, à Antares 4, il s'avère que le rapport $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ mesuré à l'aide des pompes *in situ* (à défaut de celui obtenu dans les pièges dérivants) est le plus représentatif pour estimer correctement le flux de carbone exporté.

B- 4 La variabilité de la production exportée

Un des objectifs majeurs dans l'utilisation du ^{234}Th est d'estimer la production de carbone exportée (noté F_{POC}). A partir du modèle de transport irréversible du thorium à l'état stationnaire (voir paragraphe B- 2), le F_{POC} à 100 m est calculé à partir du déséquilibre du ^{234}Th total intégré entre 0 et 100 m et du rapport $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ (Buesseler et al., 1992) :

$$F_{\text{POC}} = \frac{\text{POC}}{^{234}\text{Th}} \times \lambda \int_0^{100} (^{238}\text{U} - ^{234}\text{Th}_t) dz \quad (3)$$

Suite à la discussion dans le paragraphe ci-dessus, on utilise le rapport $(\text{POC}/^{234}\text{Th})_{\text{gp}}$ mesuré à l'aide des pompes *in situ* pour une meilleure approche du carbone exporté sur les grosses particules. Ainsi, connaissant le flux de thorium exporté sur les particules à partir du modèle (F_{Th}) à 100 m, on a aisément F_{POC} . Ce dernier est égal en moyenne à $1,27 \pm 0,10 \text{ mmolC/m}^2/\text{j}$ pour la station 3, à $0,5 \pm 0,02 \text{ mmolC/m}^2/\text{j}$ pour la station 7 et $0,48 \pm 0,02 \text{ mmolC/m}^2/\text{j}$ pour la station 8 (Figure 8a). Ces flux de POC estimés par la méthode du ^{234}Th sont très similaires à ceux collectés dans les pièges (Figure 8b). Dans celui déployé à la station 3, on trouve un F_{POC} égal à $1,26 \text{ mmolC/m}^2/\text{j}$ et $0,42 \text{ mmolC/m}^2/\text{j}$ à la station 8 malgré, ici, la présence de “swimmers” (organismes se nourrissant dans les pièges et qui biaisent les valeurs de POC) dans les godets (coquilles de ptéropodes) : il est probable que ces tests n'aient pas été brûlés lors de la combustion des filtres et par conséquent, n'aient pas induit de surestimation lors du comptage du POC dans les pièges (B. Quéguiner, communication personnelle).

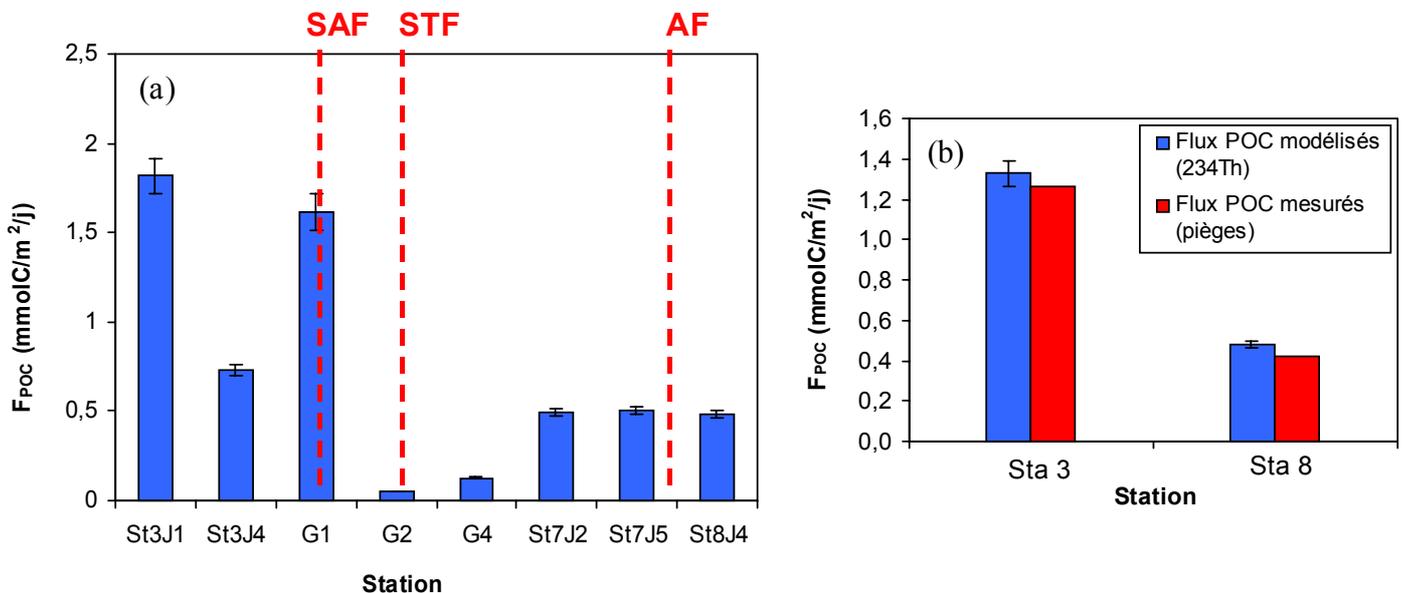


Figure 8: Variation du flux de carbone exporté à 100 m sur les grosses particules en fonction des stations (a) et comparaison des flux de POC moyens modélisés et mesurés à 200 m (b)

Ces mesures de pièges sont effectuées à 200 m de profondeur. Les flux de POC déduits des données de ^{234}Th à 200 m ne diffèrent pas de ceux à 100 m (de 1,33 à 0,48 $\text{mmolC/m}^2/\text{j}$ de la station 3 à la station 8). Bien qu'aucune valeur de flux de ^{234}Th dans les pièges soit disponible, la similitude des valeurs de F_{POC} suggère une bonne efficacité de collecte de la part des pièges dérivants utilisés pendant Antares 4. Cela confirme également que l'hypothèse de la stationnarité utilisée dans le modèle du ^{234}Th est justifiée. Ceci est, en effet, cohérent avec le fait que lors des périodes de fin de bloom, on observe une réduction des écarts entre les flux de ^{234}Th mesurés et modélisés (Buesseler et al., 1992). Enfin, le bon accord entre les flux de POC estimés à partir d'un rapport $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ mesuré avec les pompes *in situ* et ceux collectés dans les pièges, suggère qu'il n'y a pas de différence entre les rapports $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ dans les grosses particules filtrées et piégées.

Ces résultats de F_{POC} sont cohérents au 1^{er} ordre avec ceux trouvés à partir d'une vitesse de chute arbitraire de grosses particules (100 m/j). Panagiotopoulos et al. (submitted) suggèrent un flux de carbone organique à 200 m de 0,57 $\text{mmolC/m}^2/\text{j}$ à la station 3 et de 0,43 $\text{mmolC/m}^2/\text{j}$ pour la station 7. En comparant, maintenant, ces valeurs aux flux de carbone estimés à partir des concentrations de barium en suspension entre 100 et 500 m (Cattaldo, communication personnelle), on observe un écart de 50 à 160 % avec les valeurs, plus élevées, de flux de POC exportés à 100 m sur les grosses particules via la méthode du ^{234}Th (Figure 9). En fait, les valeurs déduites des données de barium correspondent à un flux de carbone respiré dans la zone mésopélagique (Jeandel et al. 2000). Par conséquent, dans le cas où les deux types de flux de POC sont similaires, cela signifie que toute la matière est reminéralisée lors de l'export vers le fond.

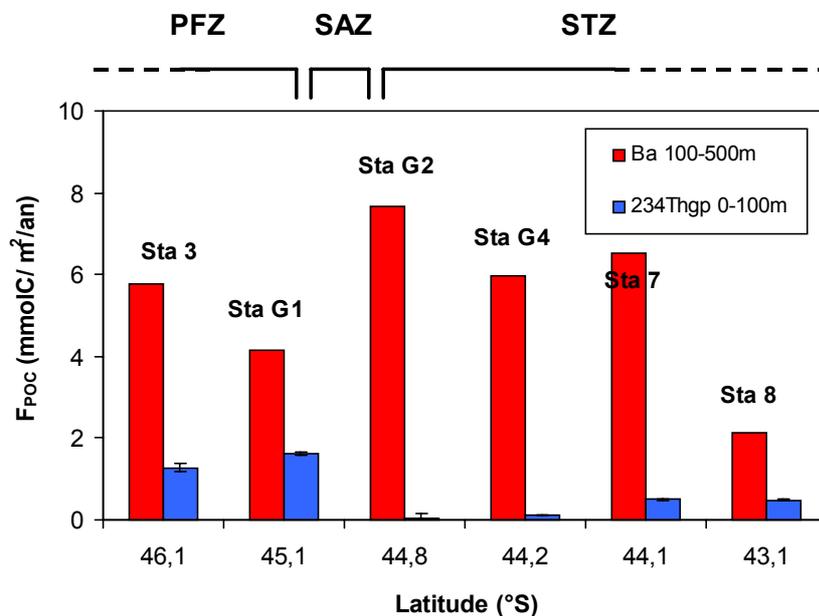


Figure 9 : Comparaison des flux de carbone estimés à partir des particules en suspension entre 100 et 500 m à l'aide du barium et à partir des grosses particules (noté gp) à 100 m à l'aide des données du ^{234}Th

A Antares 4, nous observons des flux de POC respirés très supérieurs aux flux de POC exportés. De part les différentes caractéristiques géochimiques des traceurs thorium et barium, les flux de carbone estimés à partir du ^{234}Th sont valables pour des échelles de temps courtes (1 mois environ) alors que ceux déduits du barium intègrent des variations temporelles plus longues (plusieurs mois). Ainsi, les flux de POC exportés (à partir des données de ^{234}Th) reflètent la période de fin de bloom alors que les flux de POC respirés (à partir des données de barium) prennent en compte toute la saison de bloom (du début à la fin) y compris les périodes de forts flux de POC.

Les valeurs de F_{POC} suggèrent que la dégradation du carbone organique (contenu dans les grosses particules) est plus rapide dans la STZ (et en surface). Pour expliquer cela, une des hypothèses retenue est la présence importante, dans les eaux de la STZ, de carbone labile (c'est-à-dire facilement assimilable) et doublée d'une plus forte activité bactérienne (Panagiotopoulos et al., Submitted). Par ailleurs, la dégradation bactérienne est plus rapide dans les eaux plus chaudes (Sempéré, communication personnelle). De même, les forts taux de dissolution de la silice biogène, nous amènent à penser que la température des eaux de surface en STZ (relativement élevée) seraient un facteur déterminant pour la dégradation de la matière organique (Leblanc et al., Submitted). Cette idée est aussi suggérée suite à nos expériences d'incubation *in vitro* de grosses particules marines menées lors de la campagne Antares 4 (Figure 10; Coppola et al. en préparation). Ce travail, identique à celui opéré en mer Méditerranée (voir Chapitre 6), nous a permis d'estimer des taux de dissolution d'éléments en trace (voir Chapitre 2) à partir des mesures d'isotopes du thorium dans le but de décrire les processus d'échange entre la phase dissoute et particulaire. Dans le cadre de ma thèse, seules les données de silice biogène sont décrites. Ces mesures de silice biogène (Station 7 à 30 m) dans la fraction d'échantillons filtrés (dissous) et non filtrés (particules) montrent une dissolution plus rapide lorsque la température d'incubation atteint 23°C (18 jours). Elle devient plus lente pour des températures plus faibles (25 jours à 16°C et 150 jours à 2°C). Ceci corrobore donc le fait que la température des eaux de surface est un facteur déterminant pour la dégradation de la matière.

Les valeurs de F_{POC} estimées à l'aide du ^{234}Th à 100 m sont beaucoup plus faibles que la production primaire en carbone (terme ρC) mesurée à 150 m (Leblanc et al., Submitted). Ainsi, la production exportée estimée avec la méthode du ^{234}Th (via les grosses particules marines) ne représente que 1-5 % de la production primaire en fin de bloom (appelé aussi taux f ou ThE et égal au rapport de la production exportée PE sur la production primaire PP ; Buesseler, 1998). Cela suggère qu'une reminéralisation très efficace à l'époque de la campagne et dans la zone d'étude Antares 4. En outre, des études sur l'injection de fer dans l'océan Austral (secteur Pacifique) ont montré qu'il existe un découplage entre la production primaire en surface (concentrations de Chla et PAR) et l'exportation de carbone (Charette and Buesseler, 2000). Dans ces eaux, les faibles taux de broutage, en fin de bloom, conduiraient à un flux vertical important de diatomées intactes en réponse à la limitation de croissance (par le rôle du fer comme facteur limitant).

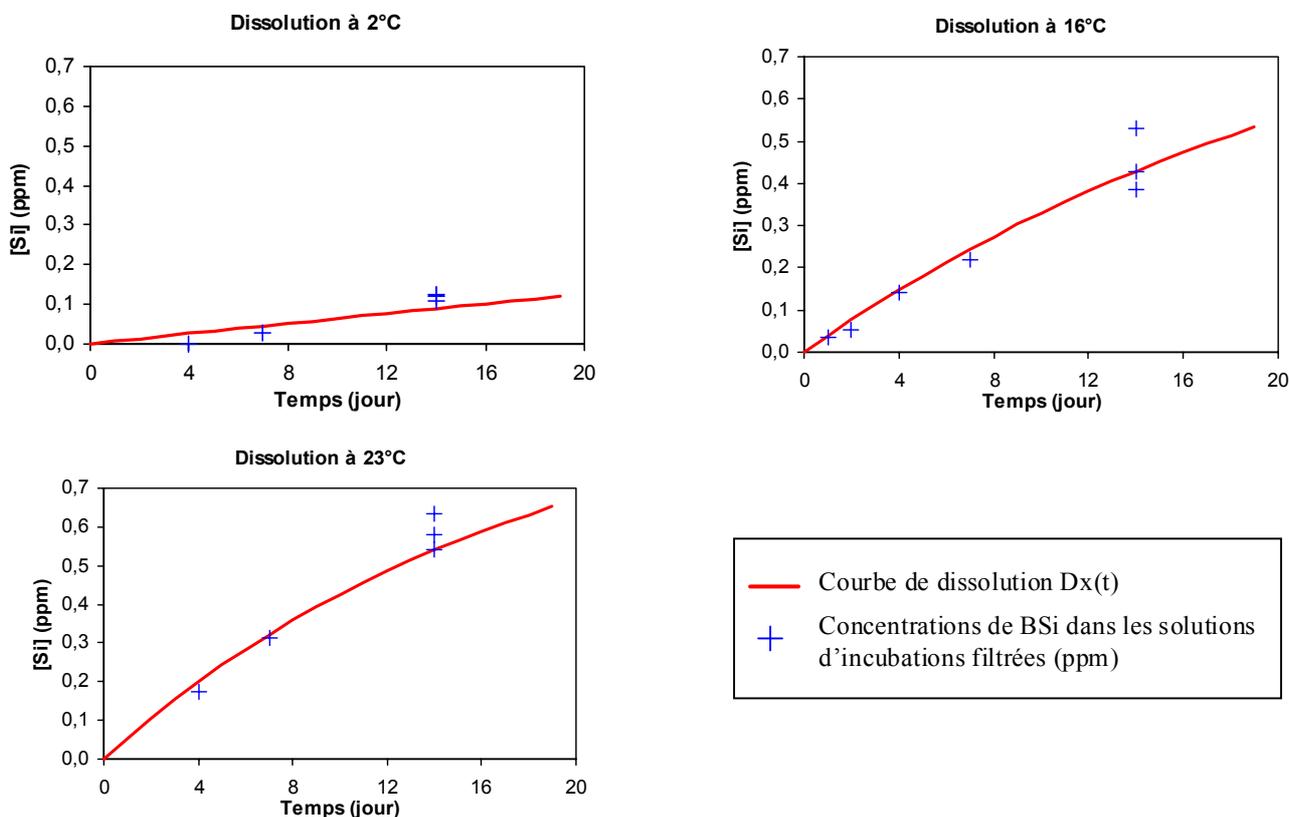


Figure 10 : Estimations des temps de dissolution de BSi à partir des expériences d'incubations *in vitro* (Coppola et al., en préparation) de grosses particules à différentes températures (2°C, 16°C et 23°C)

La comparaison de nos estimations de flux de POC avec ceux estimés à partir du ^{234}Th (à 100 m de profondeur et à l'état stationnaire) dans les autres parties de l'océan Austral, montrent que nos valeurs sont faibles à Antares 4 dues notamment à la période de fin de bloom (Figure 11a). A partir des grosses particules marines collectées à l'aide de pompes *in situ* ($> 70 \mu\text{m}$), la production exportée dans le secteur Pacifique (de 50°S à 72°S) est estimée entre 11-16 $\text{mmolC/m}^2/\text{j}$ en Octobre-Novembre (début de bloom) et chute entre 5-10 $\text{mmolC/m}^2/\text{j}$ pour le mois de Décembre (Buesseler et al., 2000b). Les plus forts F_{POC} sont observés dans le gyre de la mer de Ross (70°S et 170°W) à partir de la fin Février et début Mars. Ils varient entre 30 et 90 $\text{mmolC/m}^2/\text{j}$ pendant la période Janvier-Février (Cochran et al., 2000). Ces flux de carbone exportés élevés sont associés à des grosses particules marines composées de pelotes fécales, de neige marine et de grosses cellules. Au début de l'été Austral, au niveau du Front Polaire, la production de carbone exportée est évaluée entre 19-39 $\text{mmolC/m}^2/\text{j}$ (Rutgers van der Loeff et al., 1997). Cependant, ces résultats sont obtenus à partir de l'analyse des particules en suspension ($> 0,7 \mu\text{m}$) et en supposant que seules 30 à 60 % d'entre elles participent à l'export de carbone via les grosses particules, ce qui correspond à un rapport de $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ compris entre 6 et 12 $\mu\text{mol/dpm}$.

L'efficacité de l'export observé dans le secteur Pacifique de l'océan Austral par rapport au secteur Indien est nettement visible si on compare les valeurs de ThE (rapport PE/PP) entre elles (Figure 11b). Dans le secteur du Pacifique de l'océan Austral, ceci est due aussi à une relative forte

abondance de diatomées et un faible taux de broutage de la part du zooplancton. Au contraire, pendant Antares 4, la période de fin de bloom laisse apparaître un décalage entre la production primaire en surface et l'export de matière, peu efficace pendant cette période.

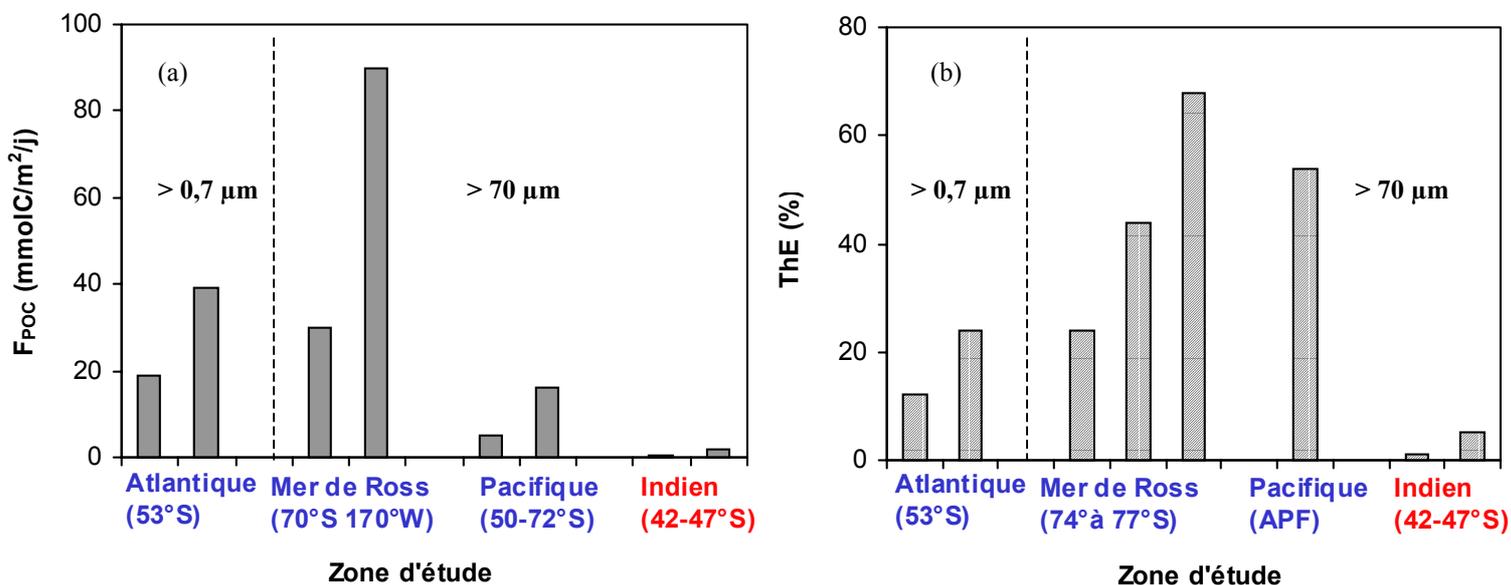


Figure 11 : Comparaison des flux de carbone exportés à 100 m (a) et de ThE (b) dans l'océan Austral, estimés à partir du ²³⁴Th issu des pompes *in situ* (>70 µm) dans le secteur Pacifique, en mer de Ross (Buesseler et al. 2000; Cochran et al. 2000) et dans le secteur Indien (Antares 4) et à partir des particules en suspension (> 0,7 µm) dans le secteur Atlantique (Rutgers van der Loeff et al., 1997)

L'étude menée à Antares 4 montre l'utilité de la méthode du ²³⁴Th en période de fin de bloom pour estimer un flux de carbone exporté avec un modèle à l'état stationnaire. Ce travail a permis aussi de montrer l'importance des grosses particules marines dans l'export de carbone. A Antares 4, où ces flux de carbone exportés sont déduits du rapport POC/²³⁴Th mesuré à partir des particules collectées à l'aide de pompes *in situ*, les valeurs estimées sont faibles, en comparaison avec les autres régions de l'océan Austral. Cela suppose qu'il existe un délai entre la production primaire en surface et le déclenchement de l'export vers le fond et/ou un effet de la reminéralisation important. Enfin, le couplage, dans la PFZ, d'un F_{POC} plus élevé et de la faible labilité du matériel organique particulière, suggère une accumulation de carbone dans les sédiments plus importante et par conséquent une contribution à la pompe biologique du CO₂ dans la PFZ. Cependant d'autres questions concernant la dynamique des particules marines à Antares 4 (comme la vitesse de chute des particules et les interactions dissous-particules) restent en suspens. Pour y répondre, nous allons utiliser d'autres isotopes du thorium.

C- Les effets du “ scavenging ” et du renouvellement des eaux profondes

Nous présentons dans cette partie les profils verticaux des concentrations de ^{232}Th et ^{230}Th dans la fraction dissoute, petites et grosses particules de l'eau de mer mesurées sur les échantillons d'Antares 4 (stations 3, 7 et 8). Ces valeurs ont été obtenues à l'aide du TIMS (voir Chapitre 2) et elles sont comparées avec celles de l'isotope de courte durée de vie, le ^{234}Th .

C- 1 La distribution du ^{232}Th et ^{230}Th dans la colonne d'eau

1- Les concentrations de ^{232}Th et de ^{230}Th

Les concentrations de ^{232}Th et ^{230}Th dans les phases dissoute et particulaire (petites et grosses particules) sont présentées dans le Tableau 4a-b. Pour ne tenir compte que du ^{230}Th produit *in situ*, nous utilisons le ^{230}Th en excès (noté “ xs ”), c'est-à-dire corrigé de la contribution du matériel lithogène :

$$^{230}\text{Th}_{\text{xs}} = ^{230}\text{Th}_{\text{mesuré}} - ^{232}\text{Th}_{\text{mesuré}} \times \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right)_{\text{lithogène}} \quad (4)$$

avec $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_{\text{lithogène}} = 4,4 \cdot 10^{-6}$ basé sur le rapport moyen $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U} = 3,8$ (atome/atome) de la croûte continentale (Andersson et al., 1995). Les incertitudes pour ces isotopes du thorium (écart-type $\pm 2\sigma$) sont basées sur les statistiques de comptage et la propagation des erreurs du à l'efficacité d'extraction de ces radionucléides et des blancs de chimie.

Les concentrations dans la phase dissoute sont comprises entre 33 et 69 pg/l pour le ^{232}Th et entre 0,2 et 16 fg/l pour le $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dans la région PFZ (station 3). Dans la STZ (stations 7 et 8), les valeurs varient de 25 à 66 pg/l pour le ^{232}Th et de 0,8 à 12 fg/l pour le $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$. Ces valeurs de ^{232}Th dissous sont similaires à celles mesurées en mer de Labrador et dans le Pacifique Nord (Moran et al., 1997; Roy-Barman et al., 1996). Cependant elles sont 3 à 4 fois plus faibles que celles observées dans l'Atlantique Nord et dans le Golfe du Mexique (Vogler et al., 1998; Guo et al., 1995). Quant aux concentrations de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous, elles sont équivalentes à celles mesurées en mer de Labrador et dans l'Atlantique Nord mais 3 fois plus faibles dans le Golfe du Mexique. Dans le Pacifique Nord, on note des valeurs 2 fois plus élevées.

Les concentrations en ^{232}Th et en $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ des particules en suspension dans la STZ sont plus importantes que dans la PFZ (comme dans le cas du ^{234}Th). Par exemple, elles varient de 1 à 16 pg/l pour le ^{232}Th et de 0,01 et 2 fg/l pour le $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$. Dans la STZ, elles sont comprises entre 6 et 35 pg/l pour le ^{232}Th et entre 0,1 et 4 fg/l pour le $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$. Les valeurs des concentrations de ^{232}Th (d'origine détritique) à Antares 4 sont du même ordre de grandeur que celles observées dans les régions hauturières. Les faibles rapports isotopiques $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ suggèrent une concentration en particules lithogènes assez faible dans la PFZ et dans la STZ : ces rapports mesurés dans la fraction dissoute et

les petites particules varient de 10^{-5} à $3,3 \cdot 10^{-4}$ dans toute la zone d'étude et représentent 1 à 45 % de la valeur lithogénique de référence.

Tableau 4a: Concentrations du ^{232}Th (pg/l) et du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ (fg/l) et valeurs des rapports $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ (mol/mol) dans le dissous, petites particules (notés respectivement avec l'indice d et p)

Station (m)	$^{232}\text{Th}_d \pm 2\sigma$ < 0,6 μm (pg/l)	$^{232}\text{Th}_p \pm 2\sigma$ > 0,6 μm (pg/l)	$^{230}\text{Th}_{\text{xsd}} \pm 2\sigma$ < 0,6 μm (fg/l)	$^{230}\text{Th}_{\text{xsp}} \pm 2\sigma$ > 0,6 μm (fg/l)	$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_d$ $\times 10^4 \pm 2\sigma$	$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_p$ $\times 10^4 \pm 2\sigma$
St3J4 (#OPA077, 45.66°S, 63.11°E, 4320 m)						
10	63,4 ± 0,7	8,9 ± 0,1	0,22 ± 0,28	0,02 ± 0,03	0,10 ± 0,05	0,17 ± 0,27
30	33,6 ± 0,7	16,3 ± 1,2	1,08 ± 0,30	0,01 ± 0,02	0,40 ± 0,10	0,18 ± 0,70
50	43,7 ± 1,7	0,9 ± 0,1	1,66 ± 0,43	0,13 ± 0,21	0,45 ± 0,11	(2,6 ± 3,9)
100	34,7 ± 0,9	5,6 ± 0,1	2,30 ± 2,58	0,05 ± 0,08	0,74 ± 0,78	0,26 ± 0,27
200	39,0 ± 3,1	7,3 ± 0,1	4,86 ± 0,64	0,10 ± 0,14	1,33 ± 0,20	0,38 ± 0,40
500	68,9 ± 4,3	1,6 ± 0,1	4,94 ± 0,80	0,41 ± 0,18	0,81 ± 0,13	3,12 ± 1,40
1500	54,8 ± 3,0	10,0 ± 0,3	8,14 ± 1,45	1,20 ± 0,24	1,58 ± 0,29	1,27 ± 0,25
2500	33,7 ± 1,5	6,2 ± 0,1	15,60 ± 1,47	2,04 ± 0,77	4,75 ± 0,49	3,30 ± 1,20
3500	48,5 ± 2,7	7,1 ± 0,1	15,05 ± 1,91	2,22 ± 0,33	3,20 ± 0,44	3,21 ± 0,48
St7J5 (#OPA240/244, 44.01°S, 64.73°E, 4551/4798 m)						
10	33,2 ± 2,5	29,3 ± 0,7	0,77 ± 0,27	0,63 ± 0,33	0,31 ± 0,09	0,27 ± 0,12
40	34,7 ± 4,7	13,7 ± 0,2	0,43 ± 0,54	0,63 ± 0,25	0,20 ± 0,18	0,52 ± 0,19
100	38,9 ± 1,6	8,7 ± 0,1	1,56 ± 0,48	0,32 ± 0,18	0,47 ± 0,13	0,43 ± 0,21
200	44,8 ± 1,7	5,3 ± 0,3	2,73 ± 0,87	0,27 ± 0,17	0,68 ± 0,20	0,60 ± 0,35
500	37,2 ± 0,9	6,9 ± 0,1	4,22 ± 0,65	0,36 ± 0,20	1,22 ± 0,18	0,60 ± 0,31
1500	37,3 ± 0,9	14,4 ± 0,1	5,79 ± 0,50	1,64 ± 0,19	1,64 ± 0,14	1,20 ± 0,14
2500	36,8 ± 0,8	8,9 ± 0,1	11,41 ± 1,24	1,52 ± 0,18	3,21 ± 0,35	1,79 ± 0,20
3500	49,6 ± 0,6	11,0 ± 0,2	11,97 ± 0,81	2,00 ± 0,32	2,50 ± 0,17	1,90 ± 0,30
St8J4 (#OPA324, 42.91°S, 63.08°E, 4998 m)						
10	48,4 ± 2,7	31,1 ± 0,9	1,39 ± 0,35	0,90 ± 0,31	0,36 ± 0,08	0,34 ± 0,10
46	28,6 ± 1,7	(1,9 ± 0,0)	0,99 ± 0,48	1,50 ± 0,60	0,43 ± 0,19	(8,2 ± 3,0)
100	55,3 ± 4,0	25,0 ± 0,2	4,54 ± 0,91	0,64 ± 0,19	0,89 ± 0,18	0,31 ± 0,08
200	46,2 ± 1,0	12,1 ± 0,2	4,60 ± 0,91	0,13 ± 0,16	1,07 ± 0,20	0,17 ± 0,15
500	37,2 ± 0,5	8,2 ± 0,1	6,34 ± 0,32	0,10 ± 0,18	1,80 ± 0,09	0,19 ± 0,26
1500	46,6 ± 1,0	34,9 ± 0,4	4,38 ± 0,53	2,50 ± 0,90	1,02 ± 0,12	0,74 ± 0,26
2500	23,9 ± 1,9	14,9 ± 0,3	10,55 ± 1,48	1,81 ± 0,88	(4,7 ± 0,8)	1,29 ± 0,60
3500	66,4 ± 1,5	15,2 ± 0,2	9,15 ± 1,48	4,11 ± 0,53	1,45 ± 0,24	2,78 ± 0,35

Tableau 4a: Concentrations du ^{232}Th (pg/l) et du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ (fg/l) et valeurs des rapports $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ (mol/mol) dans les grosses particules (notés avec l'indice gp)

Station (m)	$^{232}\text{Th}_{\text{gp}} \pm 2\sigma$ > 60 μm (pg/100l)	$^{230}\text{Th}_{\text{gp}} \pm 2\sigma$ > 60 μm (fg/100l)	$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_{\text{gp}} \times 10^4 \pm 2\sigma$
St3 (#OPA029-45, 46°S, 62.8°E, 4227 m)			
100	0,66 ± 0,03	0,05 ± 0,05	0,96 ± 0,97
1000	0,81 ± 0,27	0,41 ± 0,14	(5,5 ± 3,0)
1500	34,3 ± 1,3	4,15 ± 1,93	1,33 ± 0,60
2400	25,1 ± 2,1	2,52 ± 1,05	1,11 ± 0,45
St7 (#OPA164-184, 44°S, 63.8°E, 4769 m)			
30	2,01 ± 0,05	0,07 ± 0,10	0,52 ± 0,62
100	0,78 ± 0,02	0,11 ± 0,05	1,65 ± 0,73
200	3,19 ± 0,08	0,07 ± 0,08	0,34 ± 0,31
500	2,96 ± 0,06	0,09 ± 0,07	0,59 ± 0,38
1500	26,8 ± 0,4	2,06 ± 0,12	0,83 ± 0,05
2400	30,9 ± 0,4	1,72 ± 0,24	0,66 ± 0,09
St8 (#OPA324-340, 42.9°S, 63.1°E, 4998 m)			
100	37,6 ± 0,4	1,07 ± 0,12	0,35 ± 0,03
200	62,1 ± 1,4	1,91 ± 0,44	0,36 ± 0,07
500	39,2 ± 0,5	0,86 ± 0,13	0,28 ± 0,04
1000	61,3 ± 1,1	0,83 ± 0,49	0,25 ± 0,11
1500	65,2 ± 1,0	4,09 ± 0,20	0,69 ± 0,03
2400	128,8 ± 2,6	11,72 ± 0,44	0,98 ± 0,04

Dans les grosses particules filtrées (prélevées entre 30 et 2400 m), les concentrations de ^{232}Th et de ^{230}Th sont en moyenne 100 fois plus faibles que celles des petites particules. Elles sont également plus dispersées. Elles sont comprises entre 0,01 et 1,3 pg/l et entre $5 \cdot 10^{-4}$ et 0,1 fg/l pour le ^{232}Th et le ^{230}Th , respectivement. Les rapports isotopiques $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ sont légèrement plus faibles que ceux des petites particules. Ils varient de $2,5 \cdot 10^{-5}$ à $1,3 \cdot 10^{-4}$. Ceci sous-entend que les grosses particules filtrées ne résultent pas simplement de l'agrégation des petites particules. Dans la colonne d'eau, d'autres processus rentrent en jeu (" scavenging ", transport latéral, sédimentation, etc...).

2- Les distributions verticales de ^{232}Th et de ^{230}Th

Les profils verticaux des concentrations de ^{232}Th et de ^{230}Th dans les phases dissoute et particulaire (petites et grosses particules) sont présentés sur la Figure 12.

Dans la zone d'étude Antares 4, les valeurs de ^{232}Th dissous augmentent en fonction de la profondeur, dans les trois stations. Ceci reflète l'effet de la reminéralisation des particules en suspension (processus de désorption). Le profil de ^{232}Th des petites particules, en surface, montre des concentrations légèrement supérieures à celles mesurées dans le reste de la colonne d'eau (notamment aux stations 7 et 8) et peuvent refléter la présence de particules d'origine détritiques apportées par les aérosols atmosphériques et/ou les apports latéraux. Or, l'océan Austral est connu

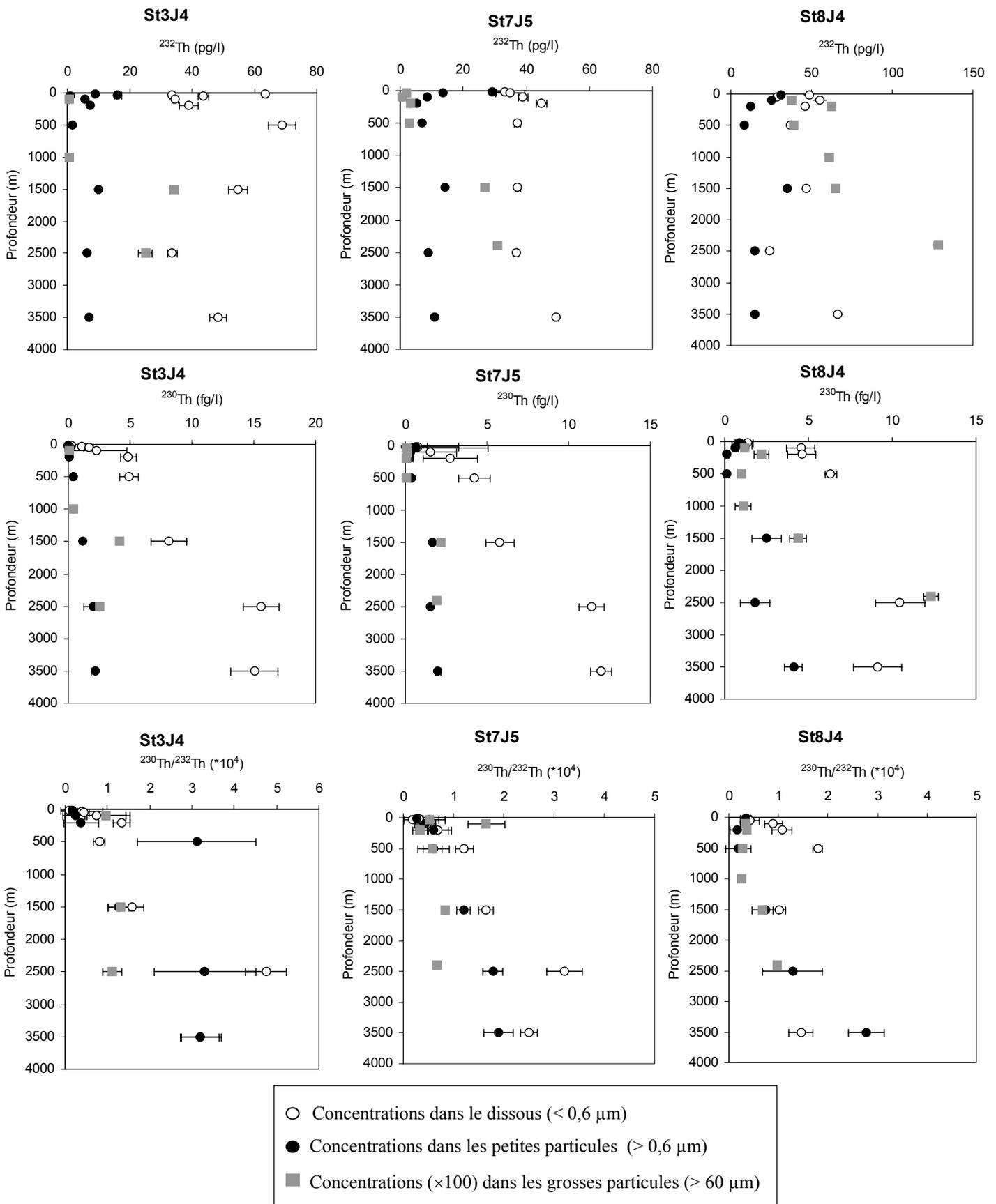


Figure 12 : Profils verticaux du ^{232}Th , du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ et des rapports $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ dans le dissous, petites et grosses particules

pour recevoir un des plus faibles dépôt atmosphérique de poussières par unité de surface. Il a été estimé de 3 à 4 ordres de grandeur inférieur à celui des zones de l'Atlantique et du Pacifique Nord (Duce and Tindale, 1991). L'advection horizontale est donc un vecteur plus probable de matière. L'importance du transport horizontal des masses d'eaux en provenance de zones potentiellement riches en particules lithogéniques et notamment en fer, a été démontré dans le secteur Indien de l'océan Austral. En effet, Sarthou et al. (1997) expliquent les fortes valeurs de fer en subsurface par un transport advectif provenant du continent Antarctique via le Front Polaire mais aussi par un courant de surface enrichi lors de son passage par les îles Crozet. Notre zone d'étude à Antares 4 est suffisamment proche de l'archipel de Crozet (650 km) pour être influencée par des particules lithogéniques contenant des éléments tel que le fer et la silice lithogénique (Bucciarelli, 2001; Leblanc et al., Submitted). En outre, la circulation frontale convergente de la région participe à l'accumulation de particules. Au fond de la colonne d'eau, les concentrations de ^{232}Th dans les petites particules diminuent mais restent non nulles. On remarque même des valeurs assez élevées au-delà de 2000 m de profondeur à la station 8. Pour le ^{232}Th contenu dans les grosses particules filtrées, les concentrations augmentent au-delà de 1000 m. Elles ne représentent que 0 à 3 % du ^{232}Th provenant des particules en suspension pour les stations 3 et 7 contre 2 à 9 % dans le cas de la station 8 où les concentrations de ^{232}Th des grosses particules sont nettement supérieures aux précédentes.

En dessous des 500 mètres, les concentrations de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous n'augmentent pas de façon linéaire comme dans les autres régions océaniques (Cochran et al., 1987; Mangini and Key, 1983; Nozaki et al., 1981; Roy-Barman et al., 1996). Pour le $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dans les petites particules, les profils verticaux montrent une augmentation avec la profondeur. Elle est faible pour les stations 3 et 7 mais plus importante à la station 8. Comme dans le cas du ^{232}Th , les concentrations de ^{230}Th dans les grosses particules filtrées augmentent à partir de 1000 m de profondeur et ne représentent que 0 à 3 % et 2 à 15 % du ^{230}Th dans les particules en suspension pour les stations 3/7 et 8, respectivement.

Les distributions verticales des rapports $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ dans le dissous et les petites particules montrent des valeurs aux stations 3 et 8 très irrégulières dans la colonne d'eau. A la station 7, on observe aussi un profil non linéaire mais les rapports $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ dans la phase dissoute et particulaire augmentent globalement avec la profondeur. Dans la phase dissoute, ces valeurs sont légèrement plus élevées avec un maximum à 2500 m. Ceci est cohérent avec les interactions dissous-particules observées en mer Méditerranée (Roy-Barman et al., Accepted). Cela suggère que les particules se forment, a priori, en surface (avec un apport de ^{232}Th lithogène) et tombent suffisamment vite au fond de la colonne d'eau pour ne pas être équilibrées " isotopiquement " avec l'eau environnante. Dans le cas des grosses particules filtrées, les valeurs des rapports $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ suivent, en moyenne, la même distribution verticale que celles des petites particules.

C- 2 Les mécanismes de “ scavenging ” et de renouvellement dans le cas du $^{230}\text{Th}_{\text{XS}}$

1- Cas d'une distribution linéaire en surface

L'évolution du $^{230}\text{Th}_{\text{XS}}$ particulaire en fonction de la profondeur peut s'expliquer à l'aide du modèle irréversible utilisé dans le cas du ^{234}Th . Cependant, pour décrire les profils du $^{230}\text{Th}_{\text{XS}}$ dissous, on considère que la fixation du thorium est réversible c'est-à-dire qu'en plus d'une fixation rapide du $^{230}\text{Th}_{\text{XS}}$ dissous sur les particules on ajoute une dissolution lente du $^{230}\text{Th}_{\text{XS}}$ particulaire vers la solution. En outre, on suppose que le rapport entre la vitesse de fixation et la vitesse de dissolution est constant avec la profondeur. Dans ce cas là, en négligeant les termes d'advection, de diffusion et le taux de désintégration du $^{230}\text{Th}_{\text{XS}}$ (λ), les équations de transport du $^{230}\text{Th}_{\text{XS}}$ du dissous et des petites particules à l'état stationnaire s'écrivent :

$$\frac{d^{230}\text{Th}_d}{dt} = P_{^{230}\text{Th}} - k_1^{230}\text{Th}_d + k_{-1}^{230}\text{Th}_p = 0 \quad (5)$$

$$\frac{d^{230}\text{Th}_p}{dt} = k_1^{230}\text{Th}_d - k_{-1}^{230}\text{Th}_p - S \frac{\partial^{230}\text{Th}_p}{\partial z} = 0 \quad (6)$$

où $P_{^{230}\text{Th}}$ représente la production du $^{230}\text{Th}_{\text{XS}}$ dans la colonne d'eau (0,56 fg/l/j), $^{230}\text{Th}_d$ et $^{230}\text{Th}_p$ les concentrations du $^{230}\text{Th}_{\text{XS}}$ dans le dissous et les particules, respectivement, intégrées à une profondeur donnée. Le terme S correspond à la vitesse de chute des particules (m/an), dominée par celles de tailles supérieures à 0,6 μm . Les coefficients d'adsorption/désorption sont notés k_1 et k_{-1} , respectivement. Ces équations permettent de déterminer rapidement le terme S en résolvant l'équation du $^{230}\text{Th}_{\text{XS}}$ total. En sommant les équations (5) et (6) on obtient :

$$\frac{d^{230}\text{Th}_t}{dt} = P_{^{230}\text{Th}} - S \frac{\partial^{230}\text{Th}_p}{\partial z} = 0 \quad (7)$$

et en supposant le $^{230}\text{Th}_{\text{XS}}$ total nul en surface, on a :

$$S = \frac{P_{^{230}\text{Th}}}{^{230}\text{Th}_p} z \quad (8)$$

Par la suite, en résolvant les équations (5) et (6) une à une, on peut en déduire l'équation linéaire du $^{230}\text{Th}_{\text{XS}}$ total en fonction de la profondeur de la colonne d'eau :

$$^{230}\text{Th}_t(z) = ^{230}\text{Th}_d + ^{230}\text{Th}_p = \frac{P_{^{230}\text{Th}}}{k_1} + \frac{P_{^{230}\text{Th}}}{S} \times \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_1}\right) \times z \quad (9)$$

L'évolution du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ particulaire est indépendante des échanges dissous-particules (termes k_1 et k_{-1}) et ne dépend que des termes $P_{230\text{Th}}$ et S (Eq. 7). Par contre, le modèle réversible prédit une augmentation linéaire du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous avec la profondeur : une partie du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ fixé en surface par les particules est redissous en profondeur. A partir du modèle réversible du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ ajusté aux données, il devient alors possible de déterminer une vitesse de chute des particules ainsi que des taux d'adsorption et de désorption.

Dans certaines études précédentes, la plupart des profils du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total montrent une augmentation linéaire avec la profondeur s'expliquant par la production *in situ* de ^{234}U et par les échanges réversibles du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ entre les phases dissoutes et petites particules (Bacon and Anderson, 1982; Guo et al., 1995; Nozaki et al., 1987; Roy-Barman et al., 1996). Cependant, les profils de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total obtenus dans la zone d'étude Antares 4 montrent que cette distribution linéaire n'est valable qu'en surface. Prenons comme exemple les concentrations du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total mesurées aux stations 3, 7 et 8 représentatives de régions caractérisées par des scénarios géochimiques distincts. Dans le cas des stations 3 et 8, les concentrations de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total montrent un profil linéaire entre 0 et 200 m alors qu'on observe une distribution linéaire entre 0 et 500 m pour la station 7. A partir de l'équation (8) et des concentrations de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total mesurées aux stations, on en déduit la vitesse de chute des particules (terme S) dans la couche pour laquelle la distribution du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total est linéaire. Par la suite, en ajustant l'équation du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total (Eq. 9) avec les concentrations mesurées en surface (pour ces niveaux précis), il est possible d'évaluer les rapports k_{-1}/k_1 et de déterminer les valeurs de k_1 et k_{-1} (Figure 13). Les valeurs estimées pour les stations 3, 7 et 8 sont reportées dans le Tableau 5.

Termes du modèle	Profondeur	S (m/an)	k_{-1}/k_1	k_1 (an ⁻¹)	k_{-1} (an ⁻¹)
Station 3	0-200 m	1075 (2,9 m/j)	45	3	135
Station 7	0-500 m	770 (2,1 m/j)	9	0,5	4,5
Station 8	0-200 m	870 (2,4 m/j)	20	0,3	6

Tableau 5: Valeurs ajustées des termes du modèle de " scavenging " du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total

Compte tenu du rôle majeur joué par le rapport k_{-1}/k_1 dans l'équation (9), on doit rester vigilant quant à l'incertitude des termes k_1 et k_{-1} . En tenant compte des erreurs liées aux calculs et aux hauteurs différentes des couches de surface étudiées pour les stations 3, 7 et 8, le modèle estime que la vitesse de chute des particules en suspension (S) est similaire quelque soit la station (et donc la zone) et comprise entre 2 et 3 m/j. D'autre part, les valeurs des rapports k_{-1}/k_1 calculées avec le modèle simple de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ sont supérieures à 1 et suggèrent un processus de désorption plus rapide dans toute la zone d'étude Antares 4. Ces rapports décroissent dans le sens station 7-8-3. En géochimie marine, ce sont les termes k_1 et k_{-1} qui sont le plus significatifs et la modélisation linéaire de la distribution du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total permet d'aller plus loin dans l'estimation des interactions dissous - petites particules en surface.

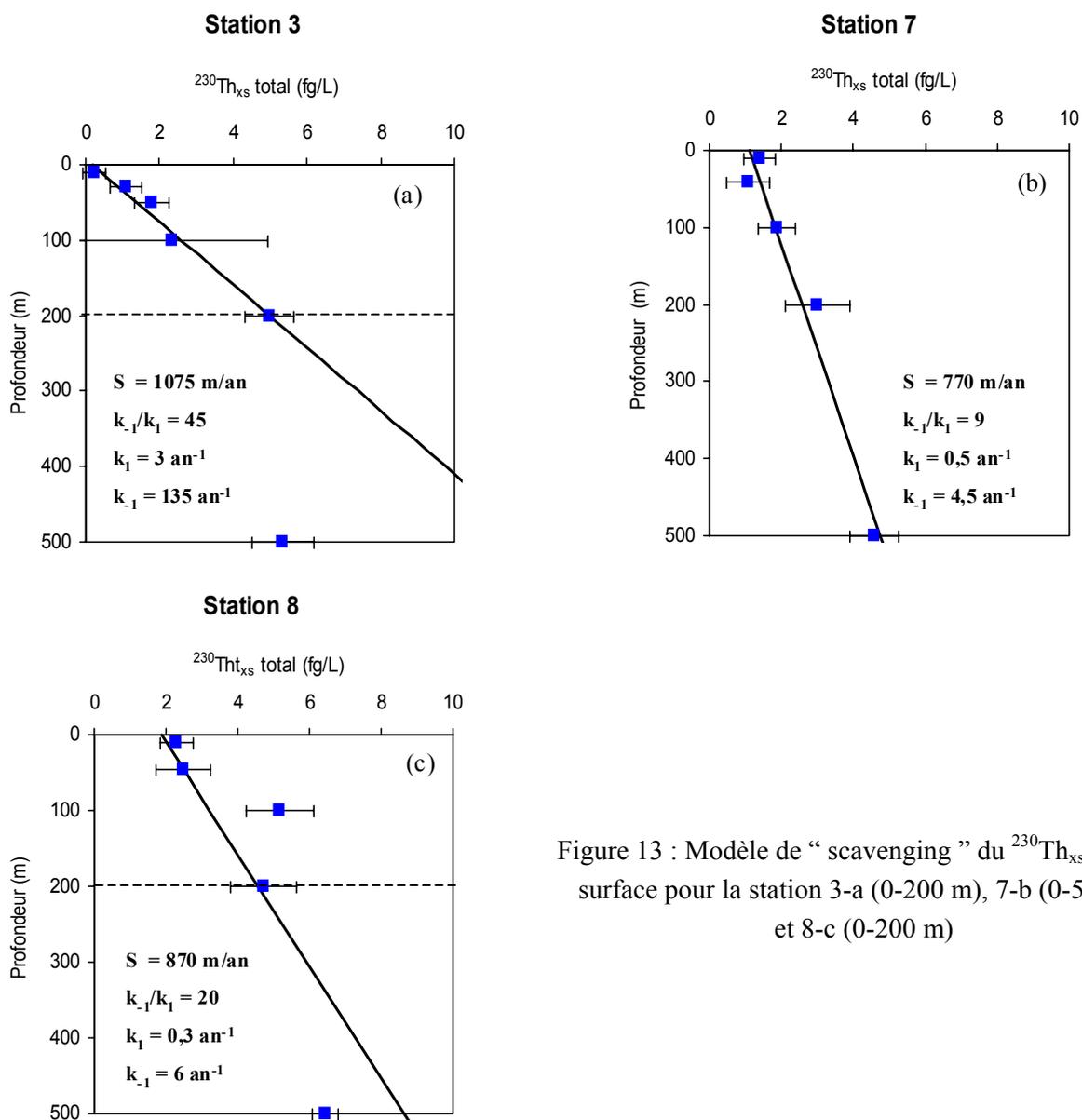


Figure 13 : Modèle de “ scavenging ” du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total en surface pour la station 3-a (0-200 m), 7-b (0-500 m) et 8-c (0-200 m)

Ainsi, il semblerait que les processus d’adsorption et de désorption soient plus rapides dans la PFZ. En effet, ces termes correspondent à des taux de “ scavenging ” du thorium dissous ($1/k_1$) égaux à 4 mois, 2 ans et plus de 3 ans pour les stations 3, 7 et 8, respectivement. Les taux de régénération du thorium particulaire ($1/k_{-1}$) sont équivalents à 3, 61 et 81 jours pour la station 3, 8 et 7, respectivement. D’après la littérature, ces temps de résidence calculés à la station 3 seraient similaires à une zone influencée par les marges continentales alors que ceux estimés aux stations 7 et 8 correspondraient à une zone du large (Guo et al., 1995).

2- Effet du renouvellement des eaux profondes

Dans le cadre de l'étude du cycle du carbone, il est important de connaître le temps qui s'est écoulé depuis qu'une masse d'eau donnée a été pour la dernière fois en contact avec l'atmosphère. Ce temps est appelé temps de ventilation. De façon plus générale, il est important de contraindre les vitesses de renouvellement des eaux profondes (par des eaux récemment ventilées ou pas). Dans cette partie, nous allons voir comment les isotopes du thorium permettent de quantifier ce temps de renouvellement.

Les concentrations du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total mesurées au fond de la colonne d'eau aux stations 3, 7 et 8 ont des valeurs plus faibles que celles estimées à partir du modèle réversible prédisant une distribution linéaire du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total. Les échantillons mesurés à Antares 4 montrent des profils de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total non linéaires dans les couches d'eau profondes. A ces profondeurs, les transports latéraux de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dans le dissous et sur les particules ne sont pas nécessairement négligeables (comme supposé dans le cas du modèle de "scavenging"). En effet, les mécanismes d'advection horizontale de masse d'eau contenant peu de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total sont susceptibles d'appauvrir les concentrations observées au fond de la colonne d'eau.

A Antares 4, la zone de convergence frontale rend le transport de masses d'eau très complexe. La dynamique du système nous suggère de prendre en compte les effets du renouvellement Ouest-Est des eaux profondes provenant de l'Atlantique Sud, d'une part (You, 2000). En effet, au vu du diagramme des densités en fonction de la concentration du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total (Figure 14) et de la structure frontale Sud-Nord observée à 58°E (Figure 15; Park and Gamberoni, 1997), les masses d'eau dans lesquelles nous sommes susceptibles d'observer l'effet du transport latéral sont :

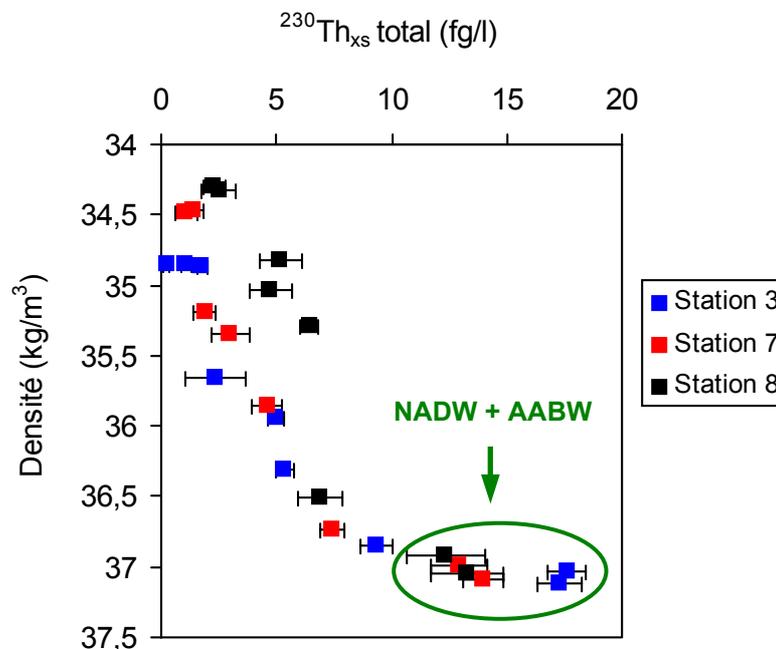


Figure 14 : Diagramme densité- $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total représentant les mécanismes de renouvellement des masses d'eaux aux stations 3, 7 et 8

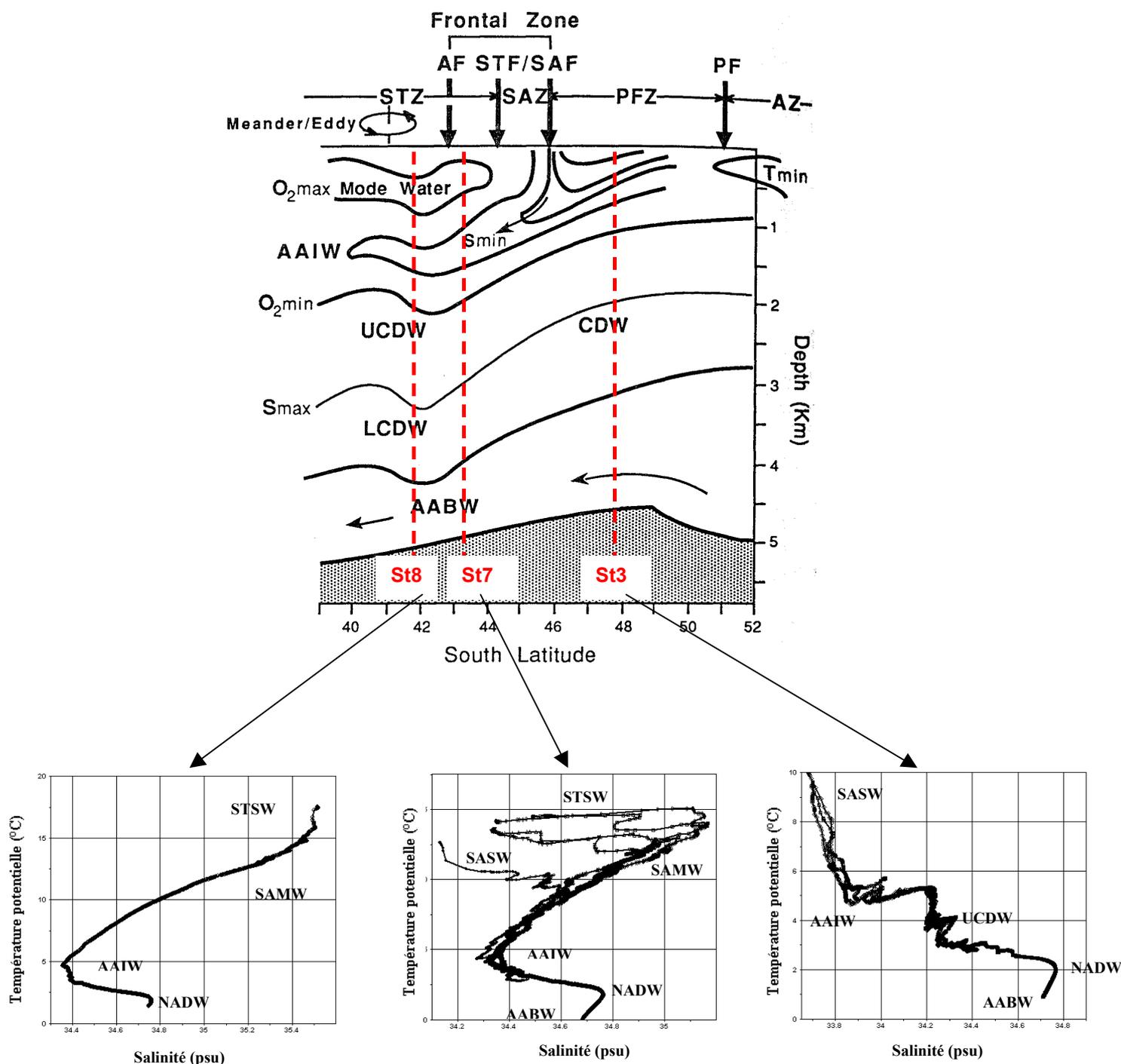


Figure 15 : Représentation schématique de la structure frontale Nord-Sud des masses d'eau dans le bassin de Crozet à 58°E (Park et al. 1997)

- la NADW entrant dans le Courant Circumpolaire via le secteur Atlantique (densité $\sigma_2=37,0$) et pénètre dans la zone Antares 4 par l'Ouest. Elle suit les isopycnes qui remontent vers la surface en direction du Sud
- l'AABW formée en mer de Weddell par mélange d'eau hivernale de surface et d'eau Antarctique Circumpolaire (densité $\sigma_2=37,2$). Froide et dense, elle est ventilée dans les grands bassins de l'Océan Austral en dessous de 3000 m et s'écoule vers le Nord

Ces masses d'eau sont responsables d'un renouvellement des eaux profondes et cela est visible à l'aide des concentrations de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total mesurées aux stations 3, 7 et 8 entre 1500 et 3500 m de profondeur. Afin d'estimer l'évolution du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total au fond de la colonne d'eau, ces mécanismes de renouvellement sont pris en compte dans le modèle de transport à partir d'une profondeur de référence (notée z_0). La Figure 16 décrit le modèle de renouvellement de la colonne d'eau utilisé dans la zone Antares 4 : la convection thermohaline dans le secteur de l'Atlantique Sud et la mer de Weddell engendre un déplacement Ouest-Est rapide de la NADW et de l'AABW, transportant ainsi des concentrations de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total (terme $^{230}\text{Th}_i$) vers le secteur Indien de l'océan Austral.

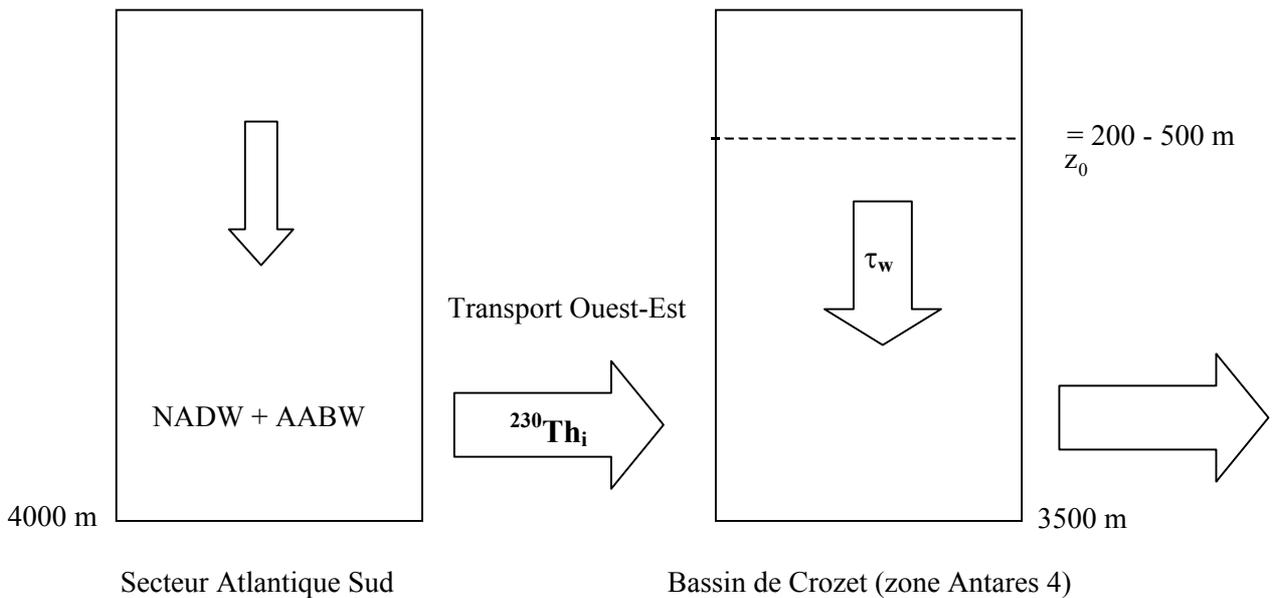


Figure 16 : Schéma de renouvellement des eaux profondes dans le bassin de Crozet décrivant le modèle de transport du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total

Dans un premier temps, les équations du modèle de renouvellement des masses d'eaux ont été élaborées par Rutgers van der Loeff et al. (1993) pour le cas de la mer de Weddell, puis repris par Moran et al. (1997) en mer de Labrador et enfin, plus récemment par Vogler et al. (1998) dans le but d'étudier la ventilation dans l'Atlantique Nord-Est.

Pour décrire l'équation de transport du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total incluant les processus de renouvellement, il suffit de rajouter à l'équation (7) un terme d'advection horizontale. A l'état stationnaire, il vient alors:

$$\frac{d^{230}\text{Th}_t}{dt} = P_{^{230}\text{Th}} - S \frac{\partial^{230}\text{Th}_p}{\partial z} - u \frac{\partial^{230}\text{Th}_t}{\partial x} = 0 \quad (10)$$

où le terme $-u \frac{\partial {}^{230}\text{Th}_t}{\partial x}$ représente l'advection horizontale du ${}^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total (avec u composante zonale de la vitesse de déplacement). Dans le cas d'un mécanisme d'advection dans la direction Ouest-Est, la composante méridienne de l'advection (i.e. l'axe des y) sera négligée ici et on peut considérer :

$$u \frac{\partial {}^{230}\text{Th}_t}{\partial x} \approx u \frac{\Delta {}^{230}\text{Th}_t}{\Delta x} = \frac{u}{\Delta x} ({}^{230}\text{Th}_t - {}^{230}\text{Th}_i) = \frac{1}{\tau_w} ({}^{230}\text{Th}_t - {}^{230}\text{Th}_i) \quad (11)$$

où $\tau_w = \Delta x / u$ représente le temps de résidence de l'eau dans la zone d'étude Antares 4. Ce terme τ_w correspond au temps nécessaire à la masse d'eau (caractérisée par une concentration en ${}^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total) pour être renouvelée par transport horizontal de l'eau de concentration ${}^{230}\text{Th}_i$ (appelée concentration ${}^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total injectée). En supposant le rapport moyen des concentrations de ${}^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ particulière sur le total constant (terme $K = {}^{230}\text{Th}_p / {}^{230}\text{Th}_t$), l'équation (10) devient :

$$\frac{d {}^{230}\text{Th}_t}{dt} = P_{230\text{Th}} - S \times K \times \frac{d {}^{230}\text{Th}_t}{dz} + \frac{({}^{230}\text{Th}_i - {}^{230}\text{Th}_t)}{\tau_w} = 0 \quad (12)$$

où K est, en moyenne, égal à 0,13 pour toute la colonne d'eau. En supposant la concentration de ${}^{230}\text{Th}_i$ constante, la solution de l'équation (12) s'écrit :

$${}^{230}\text{Th}_t(z) = ({}^{230}\text{Th}_i + P_{230\text{Th}} \times \tau_w) \times (1 - \exp[-\frac{(z - z_0)}{(K \times S \times \tau_w)}]) + {}^{230}\text{Th}_0 \exp[-\frac{(z - z_0)}{(K \times S \times \tau_w)}] \quad (13)$$

où le terme S correspond aux vitesses de chute des particules en surface aux stations 3, 7 et 8 (1075 m/an, 770 m/an et 870 m/an, respectivement) et la concentration ${}^{230}\text{Th}_0 = {}^{230}\text{Th}_t(z_0)$. A partir des distributions de ${}^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total dans le secteur Atlantique et la mer de Weddell, la concentration de ${}^{230}\text{Th}_i$ injectée par les eaux profondes NADW/AABW est estimée environ à 15 fg/l (Rutgers van der Loeff and Berger, 1993). La Figure 17 compare les concentrations de ${}^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total dérivées du modèle de renouvellement des eaux profondes avec les valeurs mesurées aux stations 3, 7 et 8. Pour cela, nous utilisons les différentes concentrations de ${}^{230}\text{Th}_i$ et on ajuste les temps de résidence τ_w dans l'équation (13) afin d'avoir un profil de ${}^{230}\text{Th}_t$ modélisé proche des distributions observées à Antares 4.

Dans le cas du renouvellement des eaux profondes, le τ_w est compris entre 3-10 ans pour la station 3, 4-10 ans pour la station 7 et 1-15 ans pour la station 8. Etant dépendant du flux de particules dans la colonne d'eau, cet ajustement du modèle aux données est plus sensible aux variations de τ_w lorsque les vitesses sont faibles ($S < 1000$ m/an; Moran et al., 1997). A Antares 4, ces processus de renouvellement sont rapides, si bien que τ_w est inférieur au temps de résidence du

thorium par rapport à la production du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total (noté τ_s). Si on utilise le modèle simple de production/scavenging (utilisé en surface) pour toute la colonne d'eau, τ_s est égal à $I_{^{230}\text{Th}} / (P_{^{230}\text{Th}} \times h)$ où h correspond à la hauteur de la colonne d'eau (3500 m) et $I_{^{230}\text{Th}}$ l'activité intégrée du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total de 0 à 3500 m. Dans la zone d'étude Antares 4, les τ_s sont supérieurs aux τ_w (21 ans et 16 ans pour les stations 3, 7/8, respectivement). Ces valeurs de τ_s sont du même ordre de grandeur que le temps de résidence de "scavenging" du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total observé dans l'Atlantique Sud (29 ans; Rutgers van der Loeff et al., 1993).

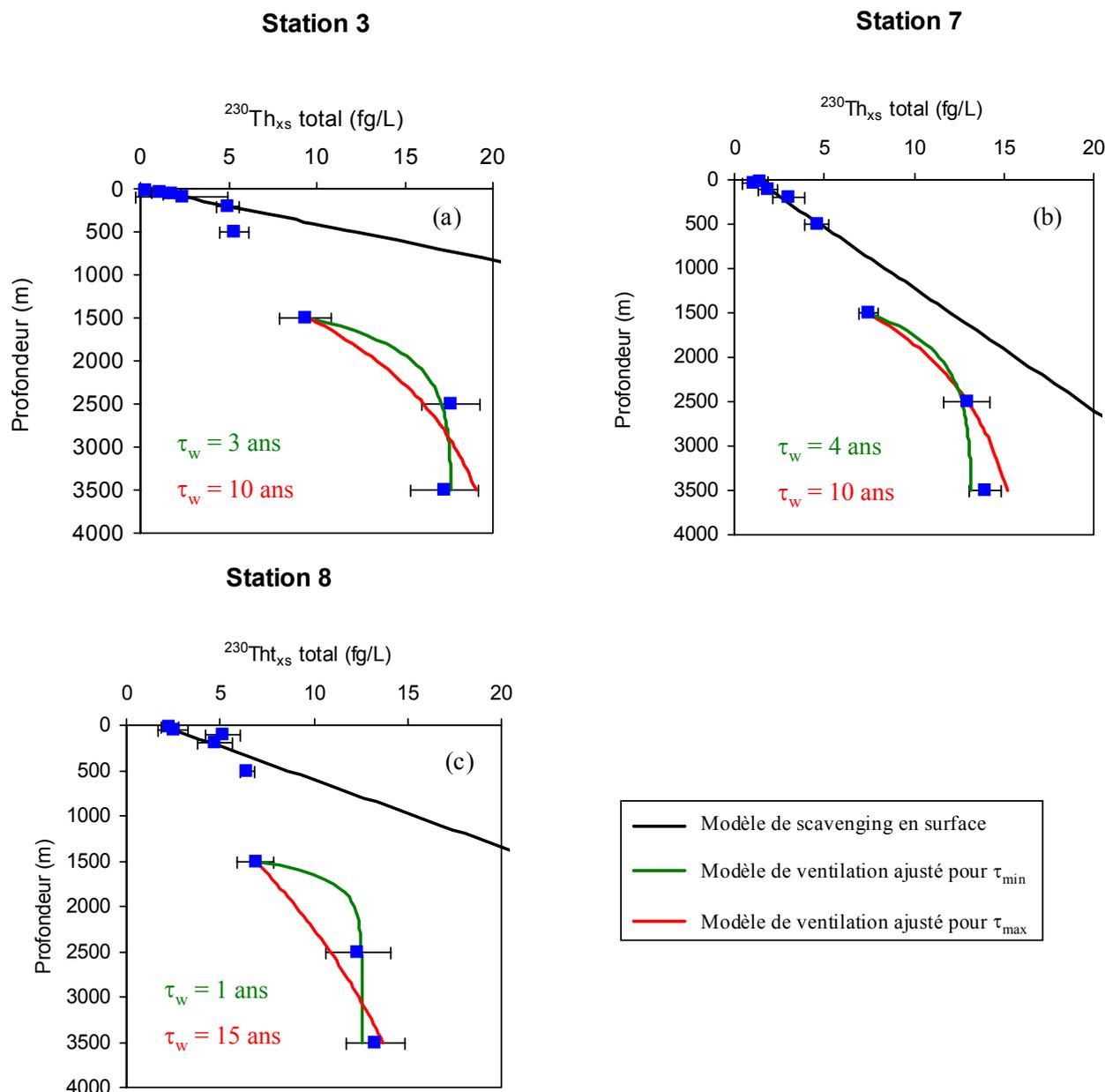


Figure 17 : Modèle de renouvellement du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total de la colonne d'eau pour les stations 3 (a), 7 (b) et 8 (c)

En ce qui concerne le transport des eaux profondes dans la région Antares 4, la rapidité du renouvellement montre la dynamique intense qui règne dans le bassin de Crozet. Ce processus minimise l'effet de " scavenging " du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ dissous sur les particules et évite son accumulation dans les sédiments aux stations 3, 7 et 8. Au fond de la colonne d'eau, le profil linéaire du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total obtenu à partir de la production et du " scavenging " donnerait, en moyenne, une concentration 2 à 5 fois plus élevée aux stations 3, 7 et 8, si les mécanismes de transport latéraux des eaux profondes étaient omis. On voit donc ainsi l'importance de ces processus dans la colonne d'eau profonde.

Dans la zone de la mer de Weddell (secteur Atlantique de l'océan Austral), les temps de " scavenging " et de renouvellement sont significativement différents (Tableau 6). Dans cette région où se forme l'AABW, le temps de renouvellement est proche de celui du " scavenging " du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ (35 et 29 ans, respectivement; Rutgers van der Loeff and Berger, 1993).

Zone d'étude	Temps de renouvellement τ_w (an)
Station 3 (Antares 4)	3-10
Station 7 (Antares 4)	4-10
Station 8 (Antares 4)	1-15
Mer de Weddell	35

Tableau 6: Récapitulatif des temps de renouvellement des eaux de fond dans la zone d'étude Antares 4 et la mer de Weddell (Rutgers van der Loeff et al. 1993 ; Moran et al. 1997)

Ainsi, à partir des concentrations de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ total, nous avons vu qu'il est possible de déduire des temps de renouvellement des eaux profondes dans la zone d'étude Antares 4. Les valeurs de τ_w ajustées à partir du modèle montrent un taux de renouvellement rapide dans toute la région. Par ailleurs, ces transports latéraux d'eau de fond doivent jouer un rôle fondamental dans l'estimation des flux verticaux de matière.

C- 3 Couplage du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ – ^{234}Th dans la colonne d'eau

D'après les modèles de transport du thorium traités de façon irréversible (paragraphe B-2) et réversible (paragraphe C-2) à partir du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ et du ^{234}Th , certaines divergences sont apparues. Les rapports des flux de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ et de ^{234}Th sur la quantité de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ et de ^{234}Th contenues dans les petites et les grosses particules, respectivement, ont permis de déduire des vitesses de chute de particules marines (Tableau 7). En tenant compte des barres d'erreur, cette méthode de calcul donne des résultats différents suivant l'isotope du thorium choisi.

Station	Vp ²³⁴ Th (m/j)	Vp ²³⁰ Th (m/j)	Station	Vg ²³⁴ Th (m/j)	Vg ²³⁰ Th (m/j)
St3 0-200 m	0,088 ± 0,004	2,9 ± 4,0	St3 0-100 m	84 ± 3	331 ± 178
St7 0-500 m	1,1 ± 0,5	2,1 ± 1,2	St7 0-500 m	136 ± 13	829 ± 308
St8 0-200 m	0,9 ± 0,04	2,4 ± 2,9	St8 0-200 m	74 ± 3	16 ± 2

Tableau 7 : Récapitulatif des estimations de vitesse de chute des petites (Vp) et grosses particules (Vg) marines à partir des données de ²³⁰Th et de ²³⁴Th

L'intérêt d'un couplage entre le ²³⁰Th_{xs} et le ²³⁴Th (tous deux isotopes du thorium produits *in situ*) dans trois phases différentes (dissous, petites et grosses particules) est de pouvoir déterminer des vitesses de chute de particules distinctes en augmentant le nombre d'équations indépendantes (c'est-à-dire en tenant compte des informations apportées par les deux isotopes du thorium). A l'aide d'un simple modèle de boîte, il est aussi possible d'estimer des taux d'échanges tel que l'adsorption et la désorption (processus de " scavenging ") et l'agrégation et la désagrégation.

1- La distribution des rapports ²³⁰Th_{xs}/²³⁴Th

Les valeurs des rapports isotopiques et les distributions verticales ²³⁰Th_{xs}/²³⁴Th sont présentées dans le Tableau 8 et la figure 18a-b. Les erreurs de calculs sont ramenés aux écart-type 1σ.

Les rapports ²³⁰Th_{xs}/²³⁴Th sont tous croissants avec la profondeur (quelque soit la zone) et ils sont plus élevés dans la fraction particulaire (petites et grosses) que dans la phase dissoute. Ils varient de 0,1 à 220.10⁻⁵ dans les particules et de 1 à 40.10⁻⁵ dans la phase dissoute. D'autre part, à la station 7, les rapports dans les petites particules sont plus élevées que celles dans les grosses particules, ce qui n'est pas le cas aux autres stations. Elles varient de 3 à 100.10⁻⁵ pour les petites particules et de 0,1 à 50.10⁻⁵ pour les grosses particules. En surface (0-500 m), les rapports ²³⁰Th_{xs}/²³⁴Th sont plus faibles que dans le reste de la colonne d'eau, c'est-à-dire là où l'activité biologique est plus importante et où se forment les particules marines. Les rapports dans le dissous augmentent et sont supérieurs et/ou équivalents, dans les barres d'erreur, à ceux des particules en suspension. En surface, l'accumulation du ²³⁰Th_{xs} lié à l'adsorption réversible n'a pas encore beaucoup d'effet : le ²³⁰Th_{xs} augmente avec la profondeur et l'effet de la désintégration du ²³⁴Th est moins importante car le déséquilibre ²³⁴Th/²³⁸U est prépondérant (voir paragraphe B).

Tableau 8 : Valeurs des rapports $^{230}\text{Th}/^{234}\text{Th}$ dans le dissous (d), les petites et les grosses particules (p et g).

Station (d et p)	$(^{230}\text{Th}/^{234}\text{Th})_d \times 10^5 \pm 1\sigma$ (atome/atome)	$(^{230}\text{Th}/^{234}\text{Th})_p \times 10^5 \pm 1\sigma$ (atome/atome)	Station (gp)	$(^{230}\text{Th}/^{234}\text{Th})_{gp} \times 10^5 \pm 1\sigma$ (atome/atome)
St3J4 (#OPA077, 45.66°S, 63.11°E, 4320 m)				
10	1,0 ± 0,7	0,2 ± 0,5		
30	3,3 ± 0,6	0,1 ± 1,3		
50	5,5 ± 0,9	1,7 ± 1,3		
100	3,8 ± 2,2	1,5 ± 1,2	100	0,3 ± 0,1
200	11,8 ± 1,3	1,2 ± 0,8		
500	9,3 ± 1,0	19,7 ± 4,6	1000	36 ± 8
1500	22,2 ± 2,3	65 ± 7	1500	37 ± 9
2500	43,1 ± 4,6	179 ± 37	2400	150 ± 67
3500	40,2 ± 4,5	148 ± 15		
St7J5 (#OPA240/244, 44.01°S, 64.73°E, 4551/4798 m)				
10	3,8 ± 0,9	2,9 ± 0,8		
40	2,4 ± 1,6	3,2 ± 0,6	30	0,1 ± 0,1
100	3,5 ± 0,6	4,7 ± 1,3	100	0,8 ± 0,2
200	5,8 ± 1,0	8,2 ± 2,6	200	0,2 ± 0,1
500	8,4 ± 0,9	15,5 ± 4,4	500	0,8 ± 0,3
1500	9,5 ± 0,7	91 ± 7	1500	50 ± 2
2500	21,5 ± 1,9	95 ± 8	2400	37 ± 3
3500	25,9 ± 2,2	101 ± 10		
St8J4 (#OPA324, 42.91°S, 63.08°E, 4998 m)				
10	4,6 ± 0,7	5,2 ± 0,9		
46	3,8 ± 1,0	9,5 ± 3,8		
100	10,8 ± 1,4	8,8 ± 1,3	100	1,6 ± 0,1
200	9,5 ± 1,1	3,9 ± 2,4	200	4,0 ± 0,5
500	12,5 ± 0,9	5,8 ± 5,5	500	6,7 ± 0,5
1500	7,2 ± 0,6	117 ± 42	1000	1,3 ± 0,4
2500	19,1 ± 1,8	98 ± 24	1500	16,5 ± 0,4
3500	17,6 ± 1,9	219 ± 19	2400	214 ± 7

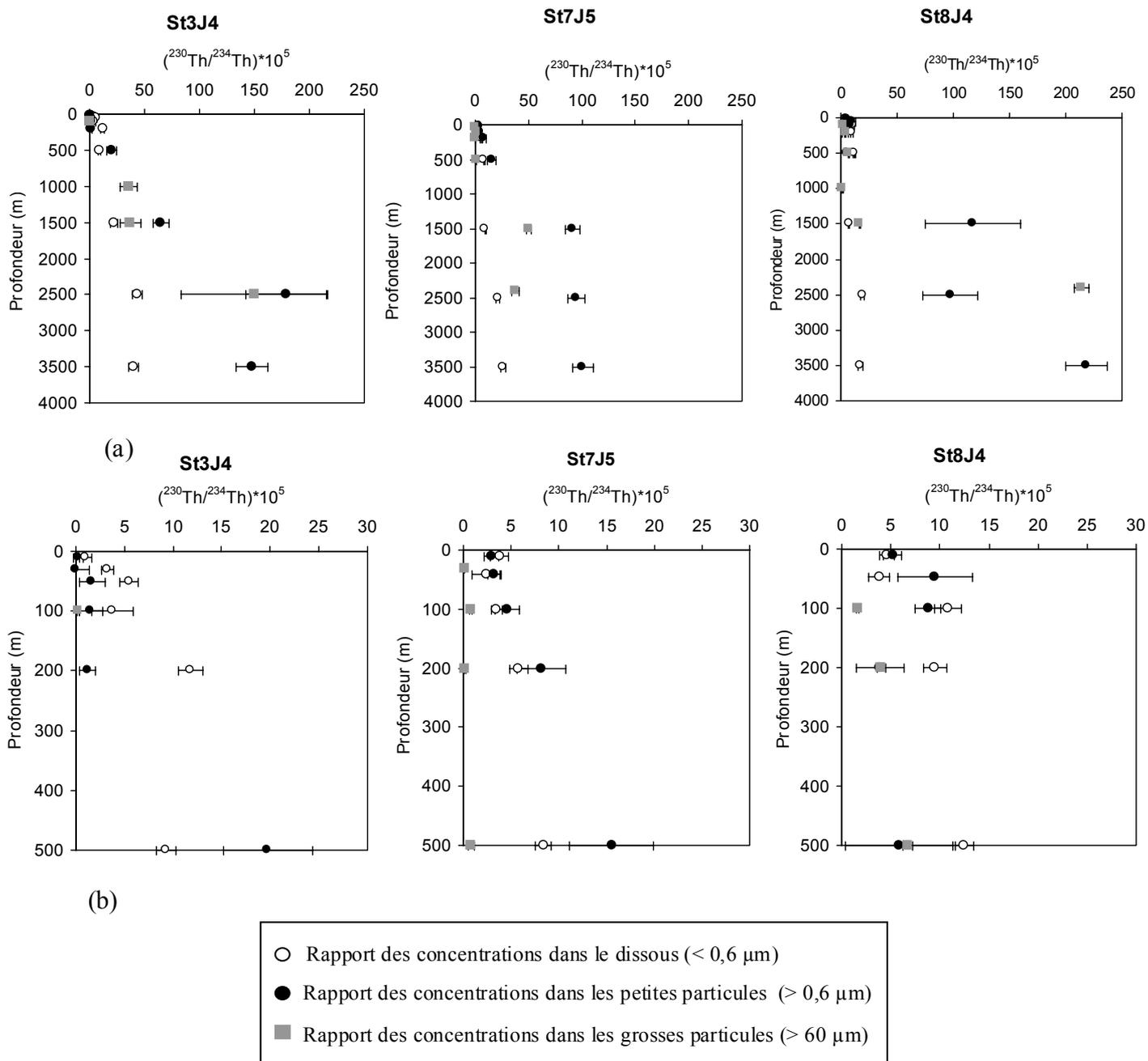


Figure 18 : Profils verticaux des rapports $^{230}\text{Th}/^{234}\text{Th}$ dans la phase dissoute et particulaire (petites et grosses particules) de 0-3500 m (a) et de 0-500 m (b)

L'analyse des différents rapports $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{234}\text{Th}$ sous la couche de surface (500-3500 m) montre qu'ils ne suivent pas un schéma de transport classique. En effet, selon le schéma à trois boîtes classique (dissous, petites et grosses particules), on s'attendrait à voir des valeurs de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{234}\text{Th}$ augmenter avec la taille des différentes phases (Figure 19).

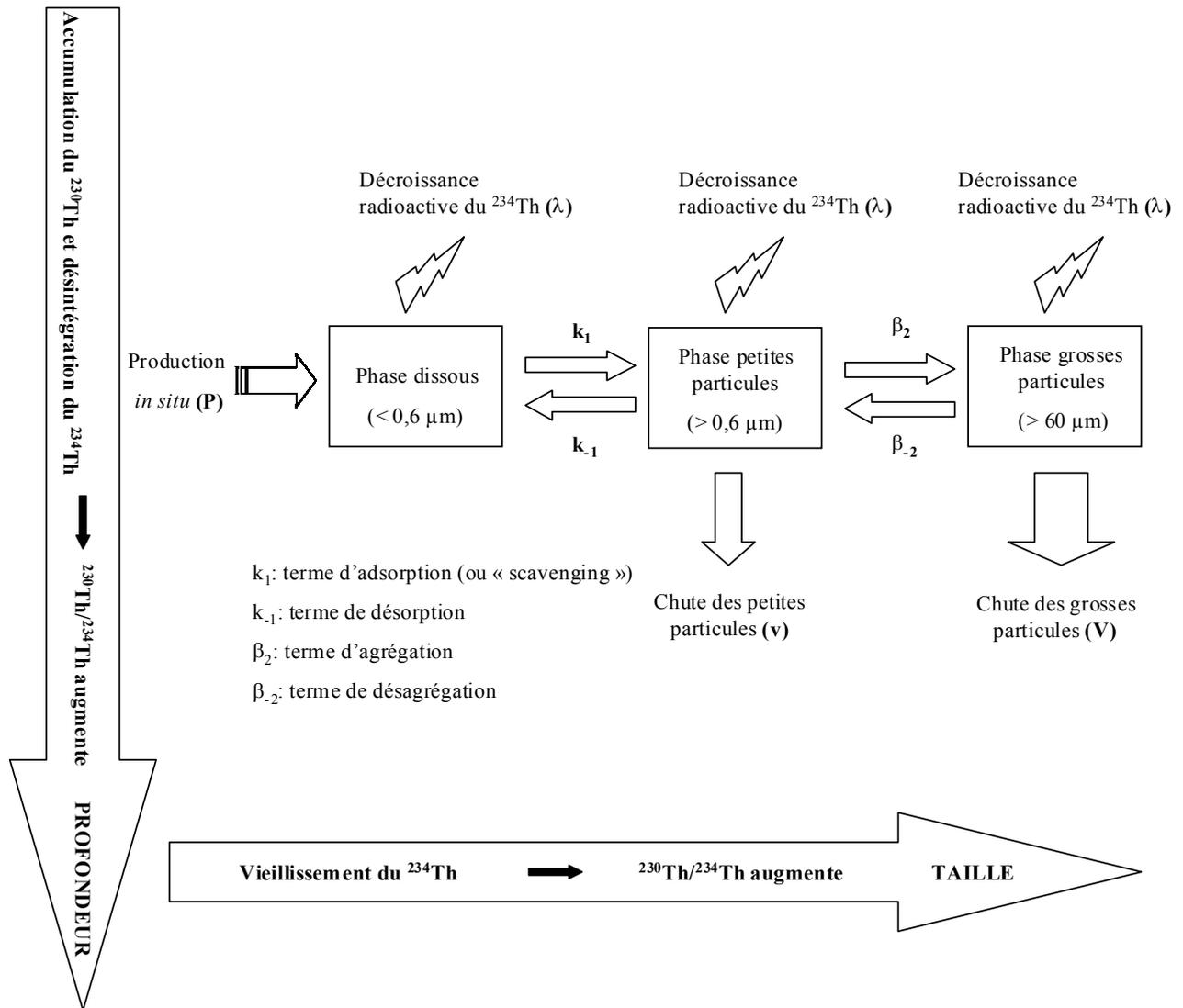


Figure 19 : Modèle de transport réversible du thorium (230 et 234) en trois phases

En effet, lors des phénomènes d'interactions dissous/petites particules (adsorption) et petites/grosses particules (agrégation), le ^{234}Th se désintègre, à cause de sa courte période radioactive (24 jours) et sa concentration diminue alors que le $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ s'accumule sur les particules au fur et à mesure qu'elles vieillissent. Or, dans la zone d'étude Antares 4 et à une profondeur donnée, les rapports $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{234}\text{Th}$, augmentent dans le sens **dissous – grosses particules – petites particules**. Cette observation suggère un faible taux d'agrégation des petites particules (riches en ^{234}Th) sur les plus larges et/ou une chute très rapide de la part des grosses particules marines depuis la surface (car elles gardent la signature isotopique de la surface). En outre, les petites particules

ayant un rapport $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{234}\text{Th}$ supérieur au dissous et au grosses particules (notamment à la station 7), cela suggère que le ^{234}Th se désintègre sur les petites particules et que ces dernières ne sont pas réalimentées par du thorium “ frais ” par adsorption du dissous ou par désagrégation des grosses particules marines.

2- Application du modèle de transport réversible

Dans ce type de modèle plusieurs hypothèses sont prises en compte. Dans le paragraphe précédent, nous avons vu qu’en surface, la distribution linéaire du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ suit le modèle classique de “ scavenging ”. En dessous, les concentrations du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ sont soumises à des mécanismes de transport latéraux et suivent un tout autre profil. Dans le modèle couplé $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}\text{-}^{234}\text{Th}$, nous négligeons le terme d’advection et par conséquent nous nous intéresserons uniquement aux couches de surface. En analogie avec l’étude du fer dans la zone Antares 4 (Bucciarelli, 2001), nous négligerons le terme d’advection verticale ascendante (remontée d’eau). Par ailleurs, bien que l’advection horizontale soit un terme prépondérant en surface (vitesse d’environ 50 cm/s; Park et al., Submitted), le manque de sections Est-Ouest mesurées en $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{234}\text{Th}$ dans les stations ne nous permet pas de prendre en compte ce processus. En outre, sachant que l’apport atmosphérique n’est pas un terme source pour le ^{234}Th et le $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$, seule la chute verticale des particules dans la colonne d’eau sera prise en compte dans le modèle de transport du thorium.

Pour estimer ces termes de vitesse de chute de particules, nous utilisons les équations de transport réversible du thorium dans le dissous, les petites et grosses particules à l’état stationnaire et en négligeant les transports advection/diffusion (voir Chapitre 1) :

$$\frac{dTh_d}{dt} = P_d - Th_d \times (\lambda + k_1) + k_{-1}Th_p = 0 \quad (14)$$

$$\frac{dTh_p}{dt} = k_1Th_d - Th_p \times (\lambda + k_{-1}) - \beta_2Th_p + \beta_{-2}Th_g - v \frac{\partial Th_p}{\partial z} = 0 \quad (15)$$

$$\frac{dTh_g}{dt} = -Th_g \times (\lambda + \beta_{-2}) + \beta_2Th_p - V \frac{\partial Th_g}{\partial z} = 0 \quad (16)$$

Dans ces équations, Th représente les moyennes pondérées des concentrations des isotopes 234 et 230 du thorium dans une couche de la colonne d’eau pour les phases dissoute (noté avec l’indice d), petites (p) et grosses (g) particules. La seule différence entre ces deux radionucléides provient de la constante de désintégration radioactive λ (égale à $0,028 \text{ j}^{-1}$ pour le ^{234}Th et négligeable pour le $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$) et du terme de production P_d du ^{234}Th ($0,56 \text{ fg/l/j}$) et du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ ($25,2 \text{ dpm/l/j}$). Les coefficients d’adsorption/désorption sont notés k_1 et k_{-1} , respectivement. Quant aux

termes β_2 et β_{-2} , ils représentent les processus d'agrégation et de désagrégation. Enfin, les vitesses de chute des petites et grosses particules sont notées respectivement, v et V .

Si l'on somme les trois équations (14), (15) et (16) les termes d'interaction k et β disparaissent et on obtient une équation de transport pour le thorium total, valable pour les isotopes 234 et 230. On a ainsi deux équations à deux inconnues (v et V) :

$$\frac{d^{234}Th_t}{dt} = P_{234} - \lambda_{234}^{234}Th_t - v \frac{\partial^{234}Th_p}{\partial z} - V \frac{\partial^{234}Th_g}{\partial z} = 0 \quad (17)$$

$$\frac{d^{230}Th_t}{dt} = P_{230} - v \frac{\partial^{230}Th_p}{\partial z} - V \frac{\partial^{230}Th_g}{\partial z} = 0 \quad (18)$$

3- Estimation des vitesses de chute des particules

Les équations (17) et (18) représentent un système de deux équations indépendantes (grâce au terme de désintégration du ^{234}Th) dont les inconnues sont v et V . A partir de ce système simple d'équations, il est aisé d'estimer les vitesses de chute des particules en suspension (v) et des grosses particules filtrées (V). Pour cela, les gradients verticaux de thorium ($\frac{\partial Th}{\partial z}$) correspondent à :

$$\frac{\partial Th}{\partial z} = \frac{\Delta Th}{\Delta z} = \frac{Th(z) - Th(0)}{z} = \frac{Th(z)}{z} \quad (19)$$

où z représente la profondeur de la couche et en supposant une concentration de Th nulle en surface. Comme dans ce modèle, seul le mécanisme de "scavenging" est pris en compte, les vitesses sont calculées pour les profondeurs inférieures à 100 m pour les stations 3/8 et à 500 m pour la station 7. Par ailleurs, pour déterminer les erreurs des vitesses de chute, on utilise la méthode statistique de Monte Carlo. Les résultats sont reportés dans le Tableau 9.

A première vue, les vitesses de particules en suspension estimées dans la zone d'étude Antares 4 sont très proches de celles calculées à partir d'un modèle simple de ^{230}Th (Guo et al., 1995; Henderson et al., 1999; Mangini and Key, 1983; Volger et al., 1998). Les calculs des vitesses de chute des petites particules donnent des valeurs négatives pour les stations 7 et 8. Bien que cela soit physiquement impossible, ces résultats sont dus à la faible quantité de thorium 230 et 234 contenus dans les grosses particules en surface. Cela a pour conséquence de rendre les résultats des équations (17) et (18) très sensibles aux valeurs de ^{234}Th et de ^{230}Th contenues dans les grosses particules. Ainsi, des mesures plus précises avec des quantités de matière plus importantes auraient permis de réajuster ces résultats. Dans la suite de la discussion, on supposera que ces vitesses de chute des petites particules aux stations 7 et 8 sont proches de zéro. Dans ce cas, en tenant compte des barres d'erreur, on remarque que les vitesses des petites particules à la station 7 et 8 sont

nettement plus faibles que celle de la station 3. Au contraire, les calculs dans le cas des grosses particules indiquent que les vitesses les plus élevées ont lieu à la station 7 alors que les plus faibles sont observées à la station 8.

Station	Profondeur (m)	v (m/j)	V (m/j)
Station 3 (z ₀ = 200 m)	0-100	1,8 ± 1,2	140 ± 29
Station 7 (z ₀ = 500 m)	0-100 0-500	-0,5 ± 0,2 1,2 ± 0,3	289 ± 10 350 ± 7
Station 8 (z ₀ = 200 m)	0-100	-0,7 ± 0,1	57 ± 2

Tableau 9 : Valeurs des vitesses pour les petites (v) et les grosses particules (V) pour les stations 3, 7 et 8 estimées à différentes profondeurs. Les erreurs proviennent essentiellement de la propagation des incertitudes liées aux mesures du ²³⁰Th_{xs} et du ²³⁴Th sur les grosses particules.

Ces disparités dans les vitesses de chute des particules marines peuvent s'expliquer par la présence d'espèces biologiques variables suivant les zones et par les processus qu'elles engendrent. Les faibles rapports de production silice/carbone et BSi/POC suggèrent une faible contribution des diatomées dans la production biologique et la biomasse (Leblanc et al., Submitted). Les valeurs de POC/Chla observées à la station 7 reflètent la présence de matière détritique et/ou la prédominance d'hétérotrophes (zooplanctons) produisant ainsi une part importante de grosses particules plus denses. Leblanc et al. (Submitted) suggèrent que le minimum de matière particulaire enregistré à la station 7 est la conséquence d'un forçage hydrologique entre le STF et AF impliquant un mouvement d'eau vertical vers le bas. Par conséquent, tous ces phénomènes observés à la station 7 peuvent expliquer une vitesse de chute des grosses particules plus importante. A la station 8, un régime de production régénérée (basé sur le recyclage de la BSi) dans les eaux de surface, pouvant être lié à des températures plus élevées et/ou une activité bactérienne plus intense, amènerait à des vitesses de grosses particules plus faibles.

Comparons maintenant les vitesses des grosses particules estimées à 100 m avec celles déduites du flux de POC mesurés dans les pièges et du stock de grosses particules estimé par les pompes *in situ* ($V_{\text{POC}} = F_{\text{POC}} / [\text{POC}]_{\text{gp}}$). Si on suppose que tout le flux de POC se fait sur les grosses particules marines et qu'il est collecté dans les pièges, on remarque une assez grande disparité malgré les incertitudes des calculs (215 m/j à la station 3 et 115 m/j aux stations 7/8). En fait, le modèle explicité ci-dessus est beaucoup plus réaliste qu'un simple rapport de flux et de concentrations de POC. Dans le cas du modèle du ²³⁴Th, on utilise une vitesse moyenne des particules sans faire de distinction de taille. Par contre, l'approche nouvelle de l'utilisation de deux isotopes du thorium dans le calcul des vitesses permet de prendre en compte deux tailles de particules et ainsi d'ajuster la vitesse de chute des petites par rapport à celle des grosses particules

et vice-versa. De plus, les vitesses déduites des données de POC ne tiennent pas compte des variations journalières du flux de carbone exporté. Enfin, les concentrations de POC dans les grosses particules et mesurées à l'aide des pompes *in situ* ne représentent pas nécessairement un flux moyen enregistré en 24h.

Ces estimations simultanées et donc non potentiellement contradictoires de ces deux vitesses montrent bien une différence très nette entre la chute des petites et des grosses particules marines: ces dernières coulent 100 à 300 fois plus vite que les petites particules. Bien que la matière en suspension soit plus abondante, on peut conclure que ce sont bien les grosses particules qui participent à l'essentiel du flux vertical de matière (depuis la surface, compte tenu de leur rapport isotopique $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{234}\text{Th}$). A l'aide de ces calculs de vitesses, il est également possible de déterminer quelles quantités de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ et de ^{234}Th sont susceptibles d'être transportées par les petites particules. En surface, on s'aperçoit que le $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ est majoritairement véhiculé par la matière en suspension (de l'ordre de 50 à 100 %) alors que le ^{234}Th serait plutôt transporté par les grosses particules, ce qui conforte l'idée que le ^{234}Th est bien exporté par les particules les plus larges chutant rapidement dans la colonne d'eau. On voit ici l'intérêt d'utiliser simultanément les isotopes 230 et 234 du thorium pour contraindre les différentes vitesses de chute en fonction de la taille des particules marines et ainsi de quantifier le rôle joué par ces dernières dans le transport vertical de la matière.

4- Calcul des paramètres d'interaction entre les différentes phases

A partir des équations (14), (15), (16) et des données de ^{234}Th et de ^{230}Th , il est également possible de déterminer des rapports de taux d'adsorption/désorption (k_1/k_{-1}) et d'agrégation/désagrégation (β_2/β_{-2}) dans différentes couches de la colonne d'eau. Cependant, les résultats sont sensibles aux erreurs des mesures des concentrations de ^{234}Th et de ^{230}Th sur les petites et grosses particules. Par conséquent, les incertitudes des gradients de thorium (en fonction de la profondeur z) sont significatives et engendrent des valeurs négatives pour k_1 , k_{-1} , β_2 et β_{-2} . Compte tenu de la sensibilité des résultats et du manque de précision des mesures des concentrations de ^{234}Th et de ^{230}Th contenues dans les particules, on s'intéressera à une estimation qualitative des rapports k_1/k_{-1} et β_2/β_{-2} (Tableau 10). Comme dans le cas du calcul des vitesses de chute des particules, on néglige les mécanismes d'advection (notamment le renouvellement des masses d'eaux) dans les équations et on ne s'intéresse qu'aux valeurs estimées en surface, là où le processus de " scavenging " est prédominant.

Station	Profondeur (m)	k_1/k_{-1}	β_2/β_{-2}
Station 3	0-100	0-0,04 (0,02)	$> 10^{-4}$
Station 7	0-100	0-0,5	$> 10^{-4}$
	0-500	0-0,5 (0,11)	$> 10^{-4}$
Station 8	0-100	0-0,6	$> 10^{-3}$

Tableau 10: Estimations des rapports k_1/k_{-1} et β_2/β_{-2} dans la couche de surface aux stations 3, 7 et 8 (les valeurs entre parenthèses représentent les estimations des rapports k_1/k_{-1} dans la cas du $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ seul).

Le rapport k_1/k_{-1} représente un temps de régénération du thorium des petites particules sur un temps de “ scavenging ” du thorium dissous. En surface, les rapports k_1/k_{-1} dans les stations Antares 4 sont inférieurs à 1, ce qui suggère, dans tous les cas, que le processus d’adsorption du thorium (dissous vers particules en suspension) est plus long que celui de désorption (particules en suspension vers dissous). Les rapports k_1/k_{-1} calculés à l’aide du modèle couplé $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}-^{234}\text{Th}$ sont du même ordre de grandeur que ceux estimés à partir des données de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ seules (explicitées dans la paragraphe C- 2), si on tient compte des incertitudes (dans le cas de la station 3, cette similitude est encore plus nette). Mais aux erreurs près, il est difficile d’en déduire des informations plus précises.

Dans toutes les stations, les rapports β_2/β_{-2} estimés en surface sont très inférieures à 1. La grande disparité dans ces rapports reflète les différences dans les processus qui contribuent à l’agrégation et la désagrégation des particules pendant les périodes de bloom et de non-bloom. Dans les études précédentes, les estimations de β_2 et β_{-2} suggèrent que les taux d’agrégation et de désagrégation des particules augmentent lors d’un bloom, malgré les incertitudes importantes dans le calcul de ces valeurs (Cochran et al., 1993; Cochran et al. 2000). Dépendant de la taille des particules, l’agrégation peut avoir lieu à travers des processus tel que la diffusion, la fixation, la collision des particules et notamment la déjection du zooplancton (pelotes fécales). Elle dépend aussi des vitesses de chute de particules. Dans les eaux de surface, il semble que l’activité biologique contrôle directement cette agrégation. Par exemple, l’apparition de pelotes fécales via le broutage du phytoplancton (ou ses détritiques) par le zooplancton représente la production biologique de grosses particules et augmente ainsi le taux d’agrégation β_2 . Quant au taux β_{-2} , il est plus dépendant d’une décomposition microbienne de la matière organique et des effets de l’hydrolyse enzymatique (rendant les agrégats plus solubles) que de la simple chute des grosses particules marines (Cochran et al., 1993). En période de bloom où cette liaison est plus forte, ces mécanismes deviennent plus intenses.

Les rapports β_2/β_{-2} estimés à Antares 4 sont très faibles. En terme de processus, cela signifie que nous observons une agrégation relativement plus lente que la désagrégation. Dans le site d’étude Antares 4, la période de fin de bloom réduit la possibilité de développer des agrégats de grosses particules marines riches en matière organique (neige marine) dans la couche euphotique. Or, en supposant de façon simpliste que la neige marine coule lentement à l’inverse des pelotes

fécales plus rapide, cela suggère qu'elle joue un rôle important dans le mécanisme d'agrégation (Cochran et al., 1993). Ainsi cette absence d'agrégats à Antares 4 peut limiter l'incorporation des particules en suspension et donc diminuer les taux β_2 , ce qui traduit la faible agrégation enregistrée par les rapports $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{234}\text{Th}$.

Dans la zone d'étude Antares 4, les rapports β_2/β_{-2} sont inférieurs à ceux estimés en mer de Ross (0,03 à 0,1) mais plus proches de ceux trouvés dans à NABE (6.10^{-3} à 80.10^{-3} ; Cochran et al., 1993; Cochran et al., 2000). Toutefois, les coefficients β_2 et β_{-2} estimés à NABE correspondent à une intégration des données de ^{234}Th et de ^{228}Th entre 150 et 300 m alors qu'en mer de Ross, les résultats concernent la couche de surface 0-100 m (comme à Antares 4). On doit aussi noter qu'en mer de Ross, l'étude a été menée pendant le bloom Austral. Dans cette zone, la présence de Phaeocystis (colonies de phytoplancton non siliceux) tombant rapidement vers le fond a été observée. Cochran et al. (2000) remarquent également un équilibre entre l'agrégation et la désagrégation du POC (taux β_1 et β_{-1} , respectivement) le long de la colonne d'eau : en subsurface, les taux β_1 sont maximum à la fin de l'été alors que les taux β_{-1} restent faibles à cette même période.

Contrairement au schéma classique des modèles en boîte, l'étude des interactions entre les phases dissoute et particulaire à l'aide du thorium dans la zone d'étude Antares 4 en surface suggèrent que les processus de désorption et de désagrégation sont plus rapides que l'adsorption et l'agrégation, limitant ainsi la quantité de grosses particules en surface et par conséquent l'export de matière vers le fond. A Antares 4, le fait d'avoir une agrégation plus lente par rapport à une désagrégation plus rapide en surface, comme conséquence d'une baisse de la production biologique, expliquerait les faibles flux de carbone exportés dans la STZ, du à des processus bactériens et enzymatiques efficaces.

Conclusion sur la zone Antares 4 :

Dans cette partie de ma thèse, nous avons vu comment l'utilisation de plusieurs isotopes du thorium pouvait permettre de tracer divers processus dans la colonne d'eau. Ces données nous ont ainsi permis d'avoir de plus amples informations complémentaires, d'une part, sur l'export vertical de matière depuis la surface et d'autre part d'aller plus loin dans la compréhension de la dynamique des particules marines. Plus précisément, l'étude du thorium menée pendant la mission Antares 4 a montré que :

- le rapport $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ est 25 fois plus faible dans la phase des grosses particules filtrées en comparaison avec les particules en suspension. Ceci s'explique essentiellement par une dégradation préférentielle du carbone sur le ^{234}Th
- un faible export du carbone particulaire cohérent avec les mesures des pièges dérivants et représentatif d'une période de fin de bloom. Cela peut-être dû à une forte reminéralisation des

particules à cause de la présence de carbone labile et/ou d'une forte activité bactérienne (notamment en STZ)

- les mesures de rapport isotopique faites au spectromètre de masse ont une bonne précision et ont permis d'avoir des informations sur le devenir des particules marines dans la colonne d'eau et notamment d'étudier les processus de surface à l'aide des concentrations de ^{230}Th
- les données de ^{230}Th ont montré un effet important du " scavenging " en surface avec une désorption plus rapide que l'adsorption
- un mécanisme de renouvellement rapide des eaux profondes dans le sens Ouest-Est et estimé, en moyenne, entre 1 et 15 ans. Ce renouvellement dans le secteur Indien de l'océan Austral joue un rôle important lorsqu'on étudie les flux verticaux de matière. Il peut influencer de façon considérable la sédimentation de carbone le long de la colonne d'eau
- le couplage avec le ^{234}Th a permis d'estimer, en surface, deux types de vitesses de chute des particules (petites et grosses). Il s'avère que les grosses particules filtrées coulent moins vite au nord de l'AF à cause des effets de reminéralisation intense
- enfin, l'approche des deux isotopes du thorium révèle un processus de désagrégation des grosses particules, en surface et quelque soit la zone, plus rapide que l'agrégation et par conséquent pourrait limiter l'export de la matière particulaire vers le fond

CHAPITRE 5 : ETUDES DES ISOTOPES DU THORIUM EN MEDITERRANEE

Le résumé ci-dessous présente la synthèse des travaux menés sur l'utilisation des isotopes du thorium en Méditerranée. Les résultats ont été publiés dans deux articles joint dans ce chapitre. Le premier travail concerne une étude menée sur la dissolution de grosses particules marines lors d'incubations *in vitro* à partir d'échantillons collectés sur le site Dyfamed (programme Eimeto 4). Le second s'appuie sur des données d'isotopes du thorium provenant des échantillons collectés sur trois sites différents dans le bassin de la Méditerranée Occidentale.

A- Introduction

La compréhension de la dynamique des particules dans le bassin de la Méditerranée Occidentale a de fortes implications pour l'étude du cycle du carbone local et le sort des polluants anthropiques. Le transport des particules implique divers mécanismes physiques, chimiques et biologiques encore mal contraints. Les isotopes du thorium peuvent quantifier ces processus car le thorium est un élément chimique insoluble qui s'adsorbe (processus de « scavenging ») rapidement sur les surfaces des particules. En outre, il possède plusieurs isotopes de demi-vie différentes dont les sources sont connues.

La dissolution des particules sous l'action des bactéries est un processus omniprésent dans la colonne d'eau. Cela implique des échanges entre les phases dissoute et particulaire. Ce phénomène modifie la composition et la taille des particules et ainsi les flux verticaux de matière. Des modèles de processus dans la colonne d'eau basés sur des mesures de concentrations des isotopes du thorium ont permis de contraindre ces paramètres (Bacon et Anderson, 1982; Murnane et al., 1994; Murnane et al., 1990; Nozaki et al., 1987).

Dans la première étude, nous avons prélevé des grosses particules marines par filtration à l'aide de pompes *in situ* afin d'étudier la biodégradation de ces particules *in vitro* en couplant les paramètres biologiques (en collaboration avec le Laboratoire de Microbiologie de Marseille) et les métaux traces (isotopes du thorium et Terres Rares). Pour cela des grosses particules marines collectées à 30 et 200 m au site Dyfamed (à 30 milles – voir Chapitre 1) ont été mises à incuber dans de l'eau de mer en maintenant la température de prélèvement constante (voir Chapitre 2). Par la suite, nous avons prélevé la solution d'incubation et les particules à des temps d'incubation différents afin d'étudier les isotopes du thorium (^{232}Th , ^{230}Th) pour contraindre les échanges entre solution/colloïdes et particules. Dans le cadre de ma thèse, j'ai mesuré l'abondance des isotopes ^{232}Th et ^{230}Th afin de déterminer les temps de résidence et les flux de ces isotopes. De part le caractère insoluble du thorium, j'ai également pu évaluer une constante de reminéralisation du thorium dans le cycle des particules.

Dans la seconde étude, des concentrations de ^{230}Th et de ^{232}Th ont été mesurées sur plusieurs types d'échantillons (particules filtrées et piégées, eau de mer filtrée et ultrafiltrée) en mer d'Alboran, Ligurie (région Nord-Est de la Méditerranée Occidentale au site Dyfamed) et Ionienne. Les données de ^{230}Th ont été utilisées afin d'estimer un temps de « scavenging » du thorium et également pour illustrer l'influence des effets de mélange de masse d'eau sur le transport des particules. A l'aide des concentrations en ^{232}Th , des rapports isotopiques $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ont permis de

tracer des processus impliquant le mélange de matière d'origine différente. Enfin, en combinant le flux de ^{230}Th et les rapports $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, nous avons pu évaluer le flux de ^{232}Th dans l'eau de mer apporté par la dissolution du matériel lithogène. Dans le cadre de ma thèse, j'ai contribué à cette étude en mesurant les isotopes ^{232}Th et ^{230}Th contenus dans les particules piégées et filtrées au site Dyfamed.

B- Méthodologie

Pour la première étude, la méthode d'échantillonnage ainsi que les procédures d'analyses des solutions d'incubations et des grosses particules sont détaillées dans le chapitre 2 de cette thèse. Pour la seconde étude, différents échantillons ont été collectés. Les prélèvements effectués pour ce travail sont :

- au site Dyfamed : eau de mer non filtrée, filtrée (0,2 μm) et ultrafiltrée (1kDa) et des grosses particules marines (60 μm)
- en mer d'Alboran : eau de mer et des particules en suspension (0,6 μm)
- en mer Ionienne : eau de mer non filtrée

C- Principaux résultats

C- 1 Etude du thorium pendant la dissolution des particules marines

Dans le cadre du projet Eimeto 4, plusieurs traceurs inorganiques et des Terres Rares ont été étudiés dans le but de mieux comprendre le processus de la dégradation des grosses particules dans l'eau de mer. Mon travail de thèse s'est orienté plus particulièrement vers les isotopes du thorium (^{232}Th et ^{230}Th) utilisés comme traceurs des processus de transfert dans la colonne d'eau et seuls ces résultats seront discutés ici.

Le thorium présente un taux de dissolution très faible à 30 m de profondeur (1 %). Ceci est cohérent avec le caractère insoluble du thorium. A 200 m de profondeur, ce taux est plus élevé et dû probablement à la présence de thorium authigène dans les particules. Dans les deux cas, il reste très inférieur au taux de dissolution du POC et du Mn.

L'évolution du rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ montre que le processus de dissolution du thorium s'effectue de façon irréversible. Cependant, il se peut que des colloïdes soient présents dans les solutions d'incubations et soient responsables d'une adsorption importante du thorium. Néanmoins, les données dans cette étude ne nous permettent pas de faire la distinction entre le thorium réellement dissout et le thorium colloïdal. Les résultats de ce travail suggèrent également qu'il n'existe pas d'équilibre chimique rapide entre les phases particulaire et dissoute du thorium dans la colonne d'eau.

C- 2 Utilisation des isotopes du thorium pour l'étude de la dynamique des particules

Dans la seconde étude, nous nous intéresserons davantage aux résultats concernant ma contribution dans l'étude des particules marines. Les résultats des expériences d'incubation permettent de disposer d'estimations de flux d'agrégation des petites sur les grosses particules et d'établir un bilan de la dissolution des particules lithogènes.

1- L'effet du renouvellement des masses d'eau en mer d'Alboran et au site Dyfamed

Dans la plupart des cas, le modèle de transport du ^{230}Th est considéré comme un système à l'état stationnaire où la production *in situ* constante de ^{230}Th est équilibrée par le « scavenging » du thorium sur les particules. Dans ce cas là, le transport de masse d'eau est négligé et on observe une distribution linéaire de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ en fonction de la profondeur.

Les profils verticaux des concentrations de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ en mer d'Alboran et au site Dyfamed ne sont pas linéaires et présentent des valeurs différentes entre les deux sites. Comme dans l'étude menée dans l'océan Austral (voir Chapitre 4), une telle observation suggère une différence dans les processus de « scavenging » (temps de résidence τ_s) et de transport du thorium. Pour évaluer les temps de renouvellement des masses d'eau (τ_w) aux deux sites, nous utilisons le modèle décrit par Rutgers van der Loeff et Berger (1993). Au site Dyfamed, la formation des eaux profondes est caractérisée par un τ_w inférieur à τ_s (4,5 ans et 20 ans, respectivement). Ce temps de renouvellement n'est pas représentatif de tout le bassin Algero-Provencal. En mer d'Alboran, les concentrations de $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ sont contrôlées par le mélange des eaux de l'Atlantique Nord Modifiée et des eaux Méditerranéenne Intermédiaire et Profonde. Ceci est caractérisé par des temps τ_w et τ_s plus élevés (20 et 50 ans, respectivement).

2- Les échanges entre la phase dissoute et colloïdale du thorium

Les mesures des concentrations de ^{230}Th et de ^{232}Th permettent d'apporter des informations sur la dynamique du thorium dans les colloïdes. D'après les données au site Dyfamed, les rapports $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ dans les fractions ultrafiltrées et filtrées sont égaux. En comparaison avec le ^{232}Th lithogène, le ^{230}Th produit *in situ* dans la colonne d'eau n'est pas enrichi dans les colloïdes. Ainsi, pour expliquer l'égalité des rapports $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ dans la solution « vraie » et les colloïdes, il semblerait que les colloïdes ne soient pas enrichis en matière lithogène et qu'un équilibre existe entre le thorium en phase dissoute et le thorium colloïdal.

3- Le flux de particules au site Dyfamed

Les rapports $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ mesurés au site Dyfamed ont permis d'évaluer l'influence de l'agrégation sur le flux vertical des particules. Les mesures de thorium sur les grosses particules

piégées à 200 et 1000 m suggèrent que seules les grosses particules filtrées sont une source de matière pour les particules piégées (28 à 100 %). Il apparaît ainsi que ces grosses particules filtrées, qui sont rarement collectées ou considérées dans les modèles de transport, jouent un rôle essentiel dans les flux de matière piégée. Par ailleurs, au site Dyfamed, le transport de particules depuis le talus continental pourrait contribuer à l'agrégation de matière sur les particules piégées.

4- La dissolution des particules lithogènes dans la Méditerranée Occidentale

Dans le bassin de la Méditerranée Occidentale, les particules éoliennes et fluviales fournissent l'essentiel du flux du thorium lithogène : 80 % est issu des fleuves et 20 % est apporté par les vents. Dans le flux de thorium provenant des fleuves 90 % est séquestré dans les marges continentales et 10 % atteint le large où une partie du thorium est dissous dans l'eau de mer. D'après les données de thorium au site Dyfamed, le flux de ^{232}Th dissous issu des particules représente 23 % du flux éolien et 6 % du flux des particules fluviales. Connaissant la faible quantité de thorium issu de la dissolution des particules (voir la première étude), les données de thorium suggèrent que tous les apports de particules provenant de l'atmosphère et des fleuves (en incluant les particules séquestrées par les marges) doivent interagir avec l'eau de mer. Ainsi, alors que le transport des particules lithogène à Dyfamed, est considéré comme un processus à 1D, le budget des éléments réfractaires (comme le thorium) suggère de prendre en compte un terme d'advection latéral.

The behavior of Al, Mn, Ba, Sr, REE and Th isotopes during in vitro degradation of large marine particles

R. Arraes-Mescoff^a, M. Roy-Barman^{a,*}, L. Coppola^a, M. Souhaut^a,
K. Tachikawa^{a,1}, C. Jeandel^a, R. Sempéré^b, C. Yoro^b

^a LEGOS / UMR 5566, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

^b LMM, CNRS / INSU, Campus de Luminy, F13288 Marseille Cedex 9, France

Received 29 September 1999; received in revised form 1 May 2000; accepted 17 July 2000

Abstract

The extent and the time constant of dissolution of a set of inorganic tracers during the decomposition of large marine particles are estimated through in vitro experiments. Large marine particles were collected with in situ pumps at 30 m and 200 m in the Ligurian Sea at the end of summer. They were subsequently incubated under laboratory conditions with their own bacterial assemblage for 20 days in batches under oxic conditions in the dark. Some samples were initially sterilized in order to observe possible differences between biotic and abiotic samples. Particulate ($> 0.2 \mu\text{m}$) and dissolved ($< 0.2 \mu\text{m}$) concentrations of Al, Sr, Ba, Mn, Rare Earth Elements (REE) and Th isotopes were determined over time. We obtain percentages of dissolution in agreement with the general knowledge about the solubility of these tracers: $\text{Th} \approx \text{Al} < \text{Heavy REE} < \text{Light REE} < \text{Mn} < \text{Ba} < \text{Sr}$. For Mn and Ce, precipitation/adsorption occurs at the end of the experiment probably due to their oxidation as insoluble oxides. Particulate residence time of the tracers ranged from less than 1 day to 10–14 days. During the experiment, biological activity has a control on the dissolution process through the remineralization of particulate organic carbon. In the 30 m experiment, the observed dissolution of aragonite indicates that the pH of the incubation solution significantly decreases in response to the CO_2 respiration. Speciation calculations suggest that this pH shift leads to a decrease of the complexation of dissolved REE by carbonate ions. Th isotope data are consistent with an irreversible dissolution of Th and they do not support a rapid particle–solution chemical equilibrium. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Marine particles; Dissolution; Trace elements; Thorium isotopes; Western Mediterranean Sea

1. Introduction

Large ($> 50 \mu\text{m}$) marine particles play a key role in the biogeochemical cycle of the elements in the ocean. These particles have mainly a biological origin (organic flocculate, fecal pellets) and they represent the main transport pathway between the surface water and the sediment. When they sink toward the

* Corresponding author. Tel.: +33-561332988; fax: +33-561253205.

E-mail address: matthieu.barman@cnes.fr (M. Roy-Barman).

¹ Present address: CEREGE, Europole de l'Arbois, BP 80, 13545 Aix en Provence, France.

sediment, they interact with seawater and small suspended particles through physical, chemical and biological processes such as aggregation–disaggregation, dissolution–precipitation, biodegradation, adsorption–desorption (Lal, 1977). These processes modify the chemical composition of the particles and therefore the fluxes of settling matter (Schaffer, 1996). Various types of models have been developed to quantify these processes (McCave, 1975; Bacon and Anderson, 1982; Murnane et al., 1994; Ruiz-Pino, 1994). They can be calibrated with thorium data (Bacon and Anderson, 1982) or laboratory experiments (Balistrieri et al., 1981). However, they are still poorly constrained due to the large number of processes involved and the lack of data for many of them.

This work is a part of the Etude Intégrée des Métaux En Trace dans l'Océan (EIMETO) project to study the interactions between the various phases in the oceanic water column (seawater, colloids, small and large particles). Our aim is to use *in vitro* experiments to constrain the dissolution of large marine particles in response to bacterial activity. These experiments were accomplished by a collaboration between marine geochemists and marine biologists to study the possible coupling between biological activity and the behavior of organic and inorganic tracers. In this paper, we present the results obtained for the inorganic tracers. Results obtained for organic tracers and bacterial production are presented elsewhere (Yoro, 1998).

To estimate the extent and the time constant of dissolution of a set of inorganic tracers, we have collected marine particles at 30 m and 200 m in the Ligurian Sea. Aliquots of these particles were incubated for different times at constant temperature and then the incubation solutions and the residual particles were analyzed. We have selected a set of tracers that are useful to understand the transport of matter in the ocean. Aluminum (Al) is a tracer of the lithogenic fraction in the particulate matter (Davies and Buat-Ménard, 1990; Guerzoni et al., 1997). Strontium (Sr) is a tracer of biogenic particulate phases. It is found in carbonates and in acantharian (planktonic protozoan) tests that are made of celestite (SrSO_4 , Bernstein et al., 1992). Barium (Ba) is a tracer of exported production (Dehairs and Goeyens, 1987a; Francois et al., 1995). The behav-

iors of Sr and Ba have similarities, but celestite is much more soluble than barite (BaSO_4). Manganese (Mn) is sensitive to redox conditions (Sunda et al., 1983; Moffett, 1997). Formation of Mn oxyhydroxides induces the scavenging of other trace metals (Balistrieri et al., 1981; Tachikawa et al., 1999b) and is mediated by bacterial activity (Moffett, 1994). Rare Earth Elements (REE) and the isotopic composition of Neodymium (Nd) are used as tracers of water masses and seawater/particle interactions (Jeandel et al., 1995; Henry et al., 1994; Tachikawa et al., 1999a). Thorium (Th) is an insoluble element with isotopes of distinct origins (Roy-Barman et al., 1996, 2000). *In situ* produced Th isotopes are commonly used to calibrate particle related processes (Bacon and Anderson, 1982).

2. Sampling and analytical procedure

2.1. Sampling

The samples were collected at the end of summer at the “DYnamique des Flux Atmosphériques en MEDiterranée” (DYFAMED) site, 5 nautical miles (9 km) off Nice in the Ligurian Sea (Fig. 1). The site is located in a coastal environment and it receives strong eolian inputs. Large particles were collected by filtration of seawater (17 m^3 at 30 m and 23 m^3 at 200 m) on Teflon grids (diameter: 142 mm, pore size $60 \mu\text{m}$) with *in situ* pumps (Challenger Oceanic). The particulate matter was shared approximately equally between organic and inorganic analyses. We also sampled seawater at 200 m with Niskin bottles. This water was filtered through $0.2 \mu\text{m}$ filters to remove bacteria and grazers. Counting by epifluorescence microscopy after DAPI staining (Porter and Feig, 1980) indicated that $0.2 \mu\text{m}$ filtration was an efficient protocol to remove living microorganisms such as flagellates and bacteria. This filtered water was used for particle removal and dilution. Therefore, we assume that marine particles have been degraded mainly by their own bacterial assemblage. For the 30 m samples, optical observations indicated the presence of pteropods and Scanning Electron Microscope (SEM) observations indicated the presence of a majority of diatoms and of some coccolithophorids. For the 200 m samples, optical observations indicated the presence of small crustaceans and

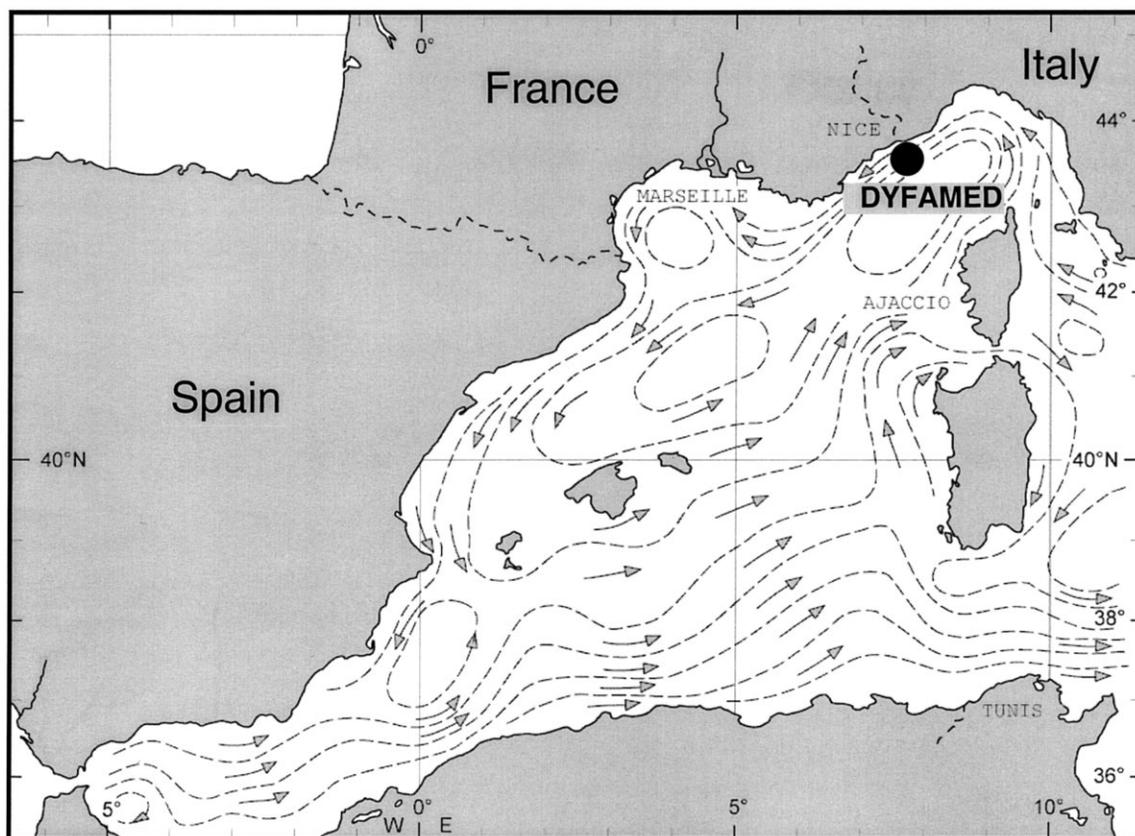


Fig. 1. Sampling site location.

SEM observations indicated the presence of diatoms and silicoflagellates.

2.2. Incubation procedure

A detailed description of the protocol is given elsewhere (Sempéré et al., 2000). Immediately after sampling, the largest swimmers were removed from the filters. Then filters were maintained wet by adding few cubic centimeters of 0.2 μm filtered seawater and stored for 24 h in the dark at 4°C to minimize bacterial activity until the beginning of the incubation experiments in the laboratory. In Marseille laboratory, the particles were removed from the filters by rinsing the filters with 0.2 μm filtered seawater. Particles were distributed in 500-cm³ polypropylene bottles using a high precision peristaltic pump (Perfill IQ 2000, Jencons) while the

initial solution was continuously stirred. Each subsample is formed by a large number (> 100) of 2 cm³ doses supplied by a silicone tubing (Heussner et al., 1990). Experimental error calculated from the variability ($n = 6$) of GF/F-particulate organic carbon (POC) at the initial time in different bottles after particle dispatching were within 4%. The volume of the solution was adjusted to 200–250 cm³ with 0.2- μm filtered seawater. During the separation procedure, the bottles were maintained in ice in order to reduce bacterial activity. Particles from 200 m were separated in eight aliquots (hereafter referred as C series): each aliquot contains particles filtered from approximately 1.4 m³ of seawater. Particles from 30 m were separated in 10 aliquots: each aliquot contains particles filtered from approximately 0.79 m³ of seawater (hereafter referred as D series).

After separation, the bottles were placed in incubators at in situ temperature ($23 \pm 1^\circ\text{C}$ for the 30 m

samples and $13 \pm 1^\circ\text{C}$ for the 200 m samples) and in the dark to prevent photosynthesis. The bottles were gently agitated upside down once a day. Available oxygen in the incubation bottles was calculated from the total organic carbon (TOC) consumption and from the volume of available air in the incubation bottle. It indicates that the experiments were conducted under aerobic conditions. The bacterial growth was measured as bacterial production using leucine incorporation technique (Kirchman et al., 1993). The total bacterial production in the incubation solutions was much larger than in seawater due to the strong particle enrichment. Each bacterium has the activity (organic matter consumption, reproduction) of a typical marine bacterium whose development is not limited by food (at least at the beginning of the incubation). Some samples were initially sterilized in order to observe possible differences between biotic and abiotic samples (C7 was poisoned with sodium azide; D5 and D9 were sterilized by ^{60}Co -gamma irradiation of 16 kGy for 2 h). In these bottles, bacterial growth was negligible. Incubations lasted up to 21 days and were stopped by separating the incubation solution from the residual particles. This was done by filtration on $0.2 \mu\text{m}$ Durapore filters. The incubation time “*t*” represents the time between the end of the particle sub-sampling with the particle separator and the end of the incubation. The maximum incubation time roughly corresponds to the large particle transit time in the water column of the Western basin of the Mediterranean Sea: large particles have a sinking speed of 100 m/day for a depth of 2000 m yielding to a transit time of 20 days (Fowler et al., 1987; Henry et al., 1994).

2.3. Chemical analysis

2.3.1. Incubation solutions

For Al, Ba, Mn and Sr, a small aliquot (1.4 cm^3) of the incubation solution was diluted in 20 cm^3 of 2% HNO_3 and an Indium–Rhenium internal standard was added to the diluted solution. The diluted solution was analyzed by ICP-MS (ELAN 5000, Perkin Elmer, see Valladon et al., 1995).

The remaining solution was used for Th and REE analysis. ^{229}Th , ^{150}Nd and ^{174}Yb spikes and Fe carrier were added to the solution. After a week of

isotopic equilibration, the pH was raised to 8–9 using NH_3 to produce $\text{Fe}(\text{OH})_3$. The precipitate was recovered by centrifugation, dissolved in HNO_3 and processed through anionic ion exchange column (AG1X8) to separate Th from Fe + REE. Th was further purified (Chen et al., 1987; Roy-Barman et al., 1996) and run by Thermal Ionization Mass Spectrometry (Finnigan Mat 261 equipped with a Spectromat post-counting system). The Fe + REE fraction was dried and then dissolved in 0.5 cm^3 of 6 N HCl. This solution was passed through an anionic ion exchange column (0.5 cm^3 of AG1X8) that fixed Fe and let the REE pass through. REE were eluted completely with 2.5 cm^3 of 6 N HCl. The yield of the REE chemistry was $> 80\%$. Purified REE were diluted in 10 cm^3 of 2% HNO_3 , Indium–Rhenium internal standard was added to the solution and the sample was analyzed by ICP-MS (ELAN 6000, Perkin Elmer).

2.3.2. Particles

The $0.2 \mu\text{m}$ filters were placed in a hot 5% HCl solution for a day to detach the particles. The particles were washed out from the filter with distilled water. Then, the particles were dissolved in 1 cm^3 of *aqua regia*. The solution was dried and the residue was dissolved again in 0.3 cm^3 of 16 N HNO_3 . The sample was centrifuged to separate the solution from the residual solids. Residual solids were dissolved in $\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$, dried and dissolved in 16 N HNO_3 . When complete dissolution of these solids was achieved (no residual solid after centrifugation), the supernatant solution and the sink solution were mixed back together. This procedure allowed to use HF for the residual solid dissolution without producing CaF_2 precipitates with the Ca released during the 5% HCl and *aqua regia* dissolution steps. The final solution was separated in two splits. One aliquot was dried, diluted in 20 cm^3 of 2% HNO_3 , Indium–Rhenium internal standard was added and the sample was analyzed for Al, Ba, Mn, Sr and REE by ICP-MS (ELAN 6000, Perkin Elmer). The second aliquot was dried, ^{229}Th spike was added and the sample was processed through anionic ion exchange resin to separate Th from the matrix (Chen et al., 1987; Roy-Barman et al., 1996). Purified Th was run by Thermal Ionization Mass Spectrometry.

2.4. Blanks

In order to estimate the reagent contribution and the possible contamination during the incubation, 0.2 μm filtered seawater (200 m) was incubated with no prior addition of particles. This water was filtered after incubation and both filtered solutions (later referred as “seawater blanks”) and filters (later referred as “particle blanks”) were analyzed. For particles, the blank contribution is $\leq 1\%$ for Al at 30 m and $\leq 23\%$ for Al at 200 m, $\leq 4\%$ for Ba, below detection limit for Mn, below detection limit for REE except for La ($\leq 30\%$) and Ce ($\leq 40\%$) at 200 m, $\leq 7\%$ for Th at 30 m and $\leq 44\%$ for Th at 200 m. For Sr it ranges from 5% to 40%. The particulate concentrations presented in this study are blank-corrected. Concentrations in seawater blanks were similar to Mediterranean seawater for all elements indicating no significant contamination except Al and Th (see discussion below).

2.5. Accuracy

Accuracy of the ICP-MS analysis was checked by running the SLRS standard (Institute for Environmental Chemistry, Ottawa) and a standard solution (ICP-MS grade). Agreement between ICP-MS measurements and recommended values of Al, Ba, Sr, Mn, REE and Th is typically better than 7%. Accuracy for Th measurement by TIMS was checked by running Th standards. Agreement between measurements and the recommended $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ value (Banner et al., 1990) is typically better than 2%.

3. Results

Unless stated otherwise, the concentrations of elements in the filtered incubation solutions and in the residual particles are expressed in 10^{-9} g of element per gram of incubation solution (ng/g). Results are given in Tables 1–3.

For both series, concentrations in the initial incubation solutions (D0–D1 and C0) are systematically higher than in the seawater blanks indicating that dissolution had started before the beginning of the incubation during the 24 h between the particle pumping and the separation of the different aliquots.

Therefore, in the following, we will consider the evolution of concentrations since the time $t = -24$ h (that is when the particles have been collected). This allows us to maintain a timescale which is consistent with the organic tracer study (Yoro, 1998).

At 30 m, concentrations in incubation solutions (23–28 ng/g for Ba, 3.6–7.1 ng/g for Mn, 8734–9236 ng/g for Sr) are systematically higher than in seawater blanks except for Al (4.7–23 ng/g). At 30 m, concentrations on the residual particles are: 552–1382 ng/g for Al, 10–21 ng/g for Ba, 4.5–10 ng/g for Mn, 9–80 ng/g for Sr. At 200 m, concentrations in incubation solutions (16–26 ng/g for Ba, 2.5–4.3 ng/g for Mn, 8000–8300 ng/g for Sr) are significantly higher than in seawater blanks except for Al (8.6–16.4 ng/g) and Sr (8000–8300 ng/g). At 200 m, concentrations on the residual particles are: 23–113 ng/g for Al, 2.5–4.3 ng/g for Ba, 0.6–3.5 ng/g for Mn, 5–15 ng/g for Sr.

Ba (11.2–12.5 ng/g) and Sr (8225–8277 ng/g) concentrations in seawater blanks are similar to those of Mediterranean seawater (Bernat et al., 1972). REE concentrations in seawater blanks are in good agreement with Mediterranean seawater (Greaves et al., 1991; Henry et al., 1994). Mn concentrations (1.9–2.1 ng/g) in seawater blanks are higher than values reported for Mediterranean seawater (0.03–0.11 ng/g, Morley et al., 1997). However, our samples were collected only 9 km from the shore whereas Morley's samples were collected at offshore sites. Strong concentration gradients are commonly observed between coastal area and open waters (Landing and Bruland, 1987). ^{232}Th concentrations (0.27–0.33 pg/g) of seawater blanks are higher than the concentrations measured on the same seawater that has not followed the incubation procedure (0.206 pg/g). This suggests that a slight contamination has occurred during sampling or preparation. However, since concentrations in incubation solutions are systematically higher than in seawater blanks, we consider that contamination cannot account for the high Th concentrations in the incubation solutions. Data given in Table 3 are corrected for the chemical separation blank but not for this additional effect. Al concentrations (11.1–11.3 ng/g) in seawater blanks are 4–10 times higher than in Mediterranean seawater (Chou and Wollast, 1997) and incubation solutions are not systematically more concentrated than

Table 1
Al, Mn, Ba, Sr (ng/g) and REE concentrations (pg/g) in dissolved fractions

Sample	Time (h)	Al	Mn	Ba	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ce anomaly
<i>30 m</i>																				
D0	0	11.6	3.6	23.3	8734	n.d.														
D1	0	23.1	3.7	25.9	8917	5.10	6.99	0.97	4.51	1.22	n.d.	1.09	0.17	1.32	0.32	1.09	0.14	0.93	0.1	0.77
D2	6	10.0	4.4	27.5	8917	6.03	8.61	1.12	4.80	1.11	n.d.	1.10	0.17	1.23	0.30	1.02	0.12	0.85	0.1	0.81
D3	25	10.3	5.8	23.6	8960	6.55	8.91	1.31	6.27	1.51	n.d.	1.47	0.22	1.45	0.34	1.10	0.13	0.89	0.1	0.75
D4	51	7.8	5.2	23.6	8895	7.76	12.2	1.86	7.96	1.62	n.d.	1.70	0.25	1.64	0.38	1.18	0.14	0.93	0.1	0.80
D5,c ^a	70	10.2	5.7	28.3	9119	5.87	6.92	1.11	6.98	1.32	n.d.	1.30	0.20	1.40	0.30	1.05	0.12	0.76	0.1	0.66
D6	238	4.7	7.1	24.5	9122	16.8	20.2	2.69	11.7	2.61	n.d.	2.59	0.37	2.35	0.47	1.46	0.16	1.04	0.1	0.73
D7	504	9.4	4.6	23.6	9236	n.d.														
D8	504	21.0	4.8	26.2	9133	19.1	13.6	3.16	13.6	2.9	n.d.	2.90	0.40	2.54	0.53	1.57	0.17	1.05	0.1	0.43
D9,c ^a	504	12.0	6.6	25.6	9060	4.50	5.41	0.84	4.15	1.1	n.d.	1.23	0.17	1.12	0.27	0.93	0.11	0.73	0.1	0.68
<i>200 m</i>																				
C0	0	16.4	2.5	16.0	8078	7.93	13.1	1.51	6.78	1.66	n.d.	1.45	0.24	1.68	0.46	1.45	0.23	1.28	0.3	0.93
C1	25	10.2	2.6	15.8	8165	7.75	12.0	1.29	6.30	1.45	n.d.	1.35	0.21	1.57	0.42	1.33	0.23	1.23	0.2	0.92
C2	27	10.4	2.7	17.4	8142	9.36	15.3	1.57	6.67	1.47	n.d.	1.24	0.20	1.61	0.41	1.38	0.19	1.20	0.2	0.97
C3	49	15.0	2.9	18.5	8166	5.97	11.1	1.15	5.33	1.29	n.d.	1.24	0.20	1.49	0.39	1.31	0.18	1.18	0.2	1.04
C4	241	10.4	3.4	25.8	8320	5.66	12.7	1.20	5.27	1.13	n.d.	1.11	0.16	1.35	0.29	1.14	0.03	0.91	n.d.	1.20
C5	481	8.6	3.5	18.9	8083	6.48	11.8	1.21	6.74	1.24	n.d.	1.25	0.17	1.44	0.30	1.13	0.03	0.94	n.d.	1.03
C6	481	13.1	3.5	22.2	8330	6.59	11.5	1.26	5.75	1.33	n.d.	1.26	0.18	1.52	0.32	1.21	0.04	1.02	n.d.	0.98
C7,c ^b	481	15.7	4.3	21.7	8330	11.8	27.6	2.87	12.4	3.09	n.d.	2.57	0.40	2.65	0.56	1.88	0.11	1.49	n.d.	1.17
<i>Seawater Blanks</i>																				
BL1		11.3	2.1	12.5	8225	3.81	4.28	0.82	3.94	1.57	n.d.	1.02	0.17	1.34	0.35	1.21	0.20	1.14	0.2	0.60
BL2		11.1	1.9	11.2	8277	4.18	4.02	0.81	3.91	1.48	n.d.	1.05	0.16	1.29	0.34	1.21	0.16	1.09	0.2	0.54

n.d. = Not determined.

^aIrradiated sample.

^bPoisoned with sodium azide.

Table 2
Al, Mn, Sr, Ba and REE concentrations of the particulate fraction in the incubation bottles (ng/g)

Sample	Time (h)	Al	Mn	Ba	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ce anomaly	(La/Yb) _n
<i>30 m</i>																					
D0	0	723	7.3	15.3	80.7	0.28	0.58	0.07	0.25	0.05	b.d.	0.042	0.006	0.035	0.006	0.019	0.003	0.014	0.002	1.04	1.71
D1	0	971	10.2	19.6	123	0.36	0.75	0.09	0.34	0.06	b.d.	0.054	0.009	0.051	0.010	0.028	0.005	0.028	0.004	1.04	1.13
D2	6	1254	9.6	16.8	41.1	0.35	0.87	0.08	0.32	0.06	0.01	0.050	0.007	0.042	0.008	0.023	0.003	0.019	0.003	1.30	1.58
D3	25	979	7.8	16.7	21.1	0.40	0.70	0.09	0.33	0.07	0.01	0.054	0.009	0.044	0.009	0.025	0.004	0.023	0.003	0.91	1.48
D4	51	845	7.9	15.1	13.5	0.36	0.61	0.08	0.30	0.05	0.01	0.046	0.008	0.044	0.008	0.022	0.004	0.020	0.003	0.88	1.55
D5.c ^a	70	1382	11.7	20.8	14.1	0.46	0.51	0.11	0.40	0.08	0.02	0.071	0.011	0.058	0.014	0.031	0.005	0.029	0.004	0.55	1.36
D6	238	724	4.5	12.6	9.9	0.26	0.49	0.06	0.21	b.d.	b.d.	0.041	0.006	0.036	0.006	0.020	0.003	0.017	0.003	0.94	1.28
D7	502	815	7.3	14.4	9.0	0.28	0.68	0.06	0.22	0.04	b.d.	0.036	0.006	0.041	0.010	0.021	0.004	0.018	0.004	1.25	1.30
D8	504	522	5.3	9.9	18.4	0.20	0.64	0.05	0.17	0.04	b.d.	0.029	0.005	0.027	0.005	0.014	0.002	0.012	0.002	1.63	1.45
D9.c ^a	504	881	6.8	14.9	10.2	0.31	0.69	0.07	0.24	0.05	0.01	0.049	0.007	0.043	0.007	0.024	0.003	0.020	0.003	1.15	1.32
<i>200 m</i>																					
C0	0	113	2.76	12.4	15.4	0.15	0.38	0.01	0.06	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	1.82	n.d.
C1	25	105	2.33	9.2	9.21	0.07	0.58	0.01	0.05	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	5.03	n.d.
C2	27	132	3.52	13.7	13.2	0.08	0.44	0.01	0.06	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	3.42	n.d.
C3	49	65.5	1.78	7.1	7.27	0.05	0.11	0.01	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	1.17	n.d.
C4	241	59.5	0.99	5.0	6.69	0.04	0.14	0.01	0.02	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	1.80	n.d.
C5	481	49.2	0.73	4.6	5.17	0.04	0.13	0.004	0.02	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	2.34	n.d.
C6	481	44.1	0.77	3.6	4.10	b.d.	b.d.	0.003	0.01	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	n.d.	n.d.
C7.c ^b	481	22.7	0.56	2.6	7.05	0.02	0.16	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	n.d.	n.d.
Blank		6.6	b.d.	0.1	2.46	0.01	0.15	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	n.d.	n.d.

n.d. = Not determined, b.d. = below detection.

^aIrradiated sample.

^bPoisoned with sodium azide.

Table 3
Concentrations and isotopic ratios of Thorium isotopes

Sample	Time (h)	Particles			Solutions		
		^{232}Th (pg/g)	^{230}Th (10^{-6} pg/g)	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ (10^{-6} mol/mol)	^{232}Th (pg/g)	^{230}Th (10^{-6} pg/g)	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ (10^{-6} mol/mol)
<i>30 m</i>							
D0	0				0.53 ± 0.03	3.1 ± 3.0	5.80 ± 5.6
D1	0	121 ± 1	550 ± 26	4.58 ± 0.22	1.78 ± 0.05	13.1 ± 3	7.4 ± 1.6
D2	12	131 ± 1	576 ± 110	4.45 ± 0.85	n.d.	n.d.	n.d.
D3	24	108 ± 1	517 ± 41	4.82 ± 0.39	0.83 ± 0.04	4.7 ± 3.8	5.6 ± 4.6
D4	48	124 ± 2	575 ± 40	4.69 ± 0.34	0.43 ± 0.04	10.8 ± 7.7	25 ± 18
D5 ^a	68.2	89 ± 5	385 ± 240	4.39 ± 2.7	0.59 ± 0.03	3.8 ± 1.4	6.5 ± 2.5
D6	240	91 ± 1	412 ± 21	4.59 ± 0.24	0.86 ± 0.04	1.5 ± 5.1	1.8 ± 6
D7	504	95 ± 1	400 ± 24	4.26 ± 0.27	0.26 ± 0.03	2.7 ± 1.6	10 ± 6
D8	504	60 ± 1	250 ± 28	4.22 ± 0.48	1.27 ± 0.04	7.1 ± 2.1	5.6 ± 1.7
D9 ^a	504	114 ± 1	537 ± 21	4.74 ± 0.19	0.89 ± 0.04	9.3 ± 2.7	11 ± 3
<i>200 m</i>							
C0	0	14.8 ± 0.3	108 ± 32	7.30 ± 2.2	0.73 ± 0.04	6.8 ± 1.1	9.3 ± 1.6
C1	25	14.2 ± 0.2	62 ± 15	4.40 ± 1.0	0.48 ± 0.04	4.3 ± 4.0	9.0 ± 8.4
C2	25	n.d.	n.d.	n.d.	0.48 ± 0.03	7.1 ± 1.9	15 ± 4
C3	49	8.9 ± 0.3	n.d.	n.d.	0.42 ± 0.03	3.6 ± 1.0	8.6 ± 2.6
C4	241	9.5 ± 0.3	50 ± 17	5.30 ± 1.8	0.83 ± 0.04	8.6 ± 1.5	10 ± 1.9
C5	481	4.08 ± 0.08	26 ± 8	6.40 ± 1.9	0.45 ± 0.03	4.1 ± 0.9	9.2 ± 2.0
C6	481	4.7 ± 0.3	27 ± 19	5.90 ± 4.0	0.99 ± 0.05	8.8 ± 1.1	9.0 ± 1.3
C7 ^b	481	1.87 ± 0.06	14 ± 9	7.70 ± 5.1	2.74 ± 0.1	22.4 ± 1.8	8.3 ± 0.7
<i>Seawater Blanks</i>							
BL1	-24				0.27 ± 0.03	3.19 ± 0.7	12 ± 3
BL2	-24				0.33 ± 0.02	3.4 ± 3.1	10 ± 9
200 m filtered water (analysis of 3 I)					0.206 ± 0.008	3.38 ± 0.4	13.6 ± 1.8

n.d. = Not determined.

^a Irradiated sample.

^b Poisoned with sodium azide.

seawater blanks. Therefore, we suspect a strong contamination of the solutions with respect to Al (microbiologists wrapped their material and samples in Al foil to protect them from carbon contamination).

To compare our particulate matter concentrations with the literature, we express the quantity of element per mass of seawater (ng/g SW). Particulate Al concentrations in this work (0.16–0.42 ng/g SW at 30 m and 0.004–0.02 ng/g SW at 200 m) are of the same order of magnitude or slightly lower than previous measurements (0.05–0.6 ng/g SW) at the DYFAMED site (Sarhou and Jeandel, 2000). Particulate Ba concentrations (0.003–0.006 ng/g SW at 30 m and 0.0009–0.002 ng/g SW at 200 m) are lower than those determined in the Mediterranean Sea (0.169 ng/g SW at 50 m and 0.04–0.06 ng/g SW at 100–300 m) by (Dehairs et al., 1987b). In all cases, comparison is made with particles collected on filters with a much smaller pore size ($\approx 1\mu\text{m}$) compared to our work (60 μm), so that it is not surprising that we obtain different concentrations (there is no previously published data for these elements on large particles). The Nd concentrations in filtered large particles (> 50 μm) reported for the Sargasso Sea (0.03 pg/g SW at 40 m and 0.01 pg/g SW at 200 m, Jeandel et al., 1995) are in agreement with our values (0.035 pg/g SW at 30 m and 0.015 pg/g SW at 200 m).

4. Discussion

4.1. Particulate matter characteristics

The particulate matter is more abundant at 30 m than at 200 m. This is consistent with most biological activity occurring in the surface waters and eolian inputs. The elements in the particulate matter are enriched to various extents compared to crustal material. This is due to the addition of an authigenic fraction such as organic matter, biominerals, Mn oxyhydroxides precipitates or trace metal adsorption to the lithogenic material. Refractory elements such as Al and ^{232}Th are used as tracers of the lithogenic matter because they are expected to be insoluble in seawater and to present no authigenic enrichment. Nevertheless, Th isotopes raise the possibility of a small authigenic fraction of ^{232}Th (see Section 4.7).

Similarly, the suggestion that Al is present in diatoms raises the possibility of nonlithogenic Al in the particulate matter (Hydes et al., 1988). Still, we consider that at this shallow coastal site, Al and Th should be mainly lithogenic and that using the bulk Al concentration to estimate the authigenic fraction of soluble elements will have a minor influence on the final result. The percentage of authigenic matter contributing to the total particulate matter, Fa, is given by:

$$Fa = \left(1 - \left(\frac{X_c}{Al_c} \right) \left(\frac{Al_p}{X_p} \right) \right) \times 100 \quad (1)$$

where X_c and Al_c are the average concentrations of the elements X and Al in the continental crust (Taylor and McLennan, 1985), X_p and Al_p are the concentrations of the elements X and Al in the particulate sample. Fa is larger at 200 m (95–99% for Sr, 92–94% for Ba, 50–70% for Mn, 20–37% for Nd) than at 30 m (57–97% for Sr, 49–68% for Ba, $\leq 30\%$ for Mn, $\leq 8\%$ for Nd). Lithogenic material of eolian origin accumulates in the surface waters before being carried through the water column by rapidly sinking particles (Ruiz-Pino et al., 1990). Therefore, its residence time at 200 m is much shorter than in the surface waters. This is why we collected less lithogenic material at 200 m compared to 30 m and why the relative contribution of the “local” authigenic matter is larger at 200 m compared to 30 m. In addition, aggregation between 30 m and 200 m of small particles enriched in authigenic component will dilute the lithogenic material. Specific processes may enhance this general trend: e.g. in surface waters, photo-reduction prevents the formation of Mn oxyhydroxides (Sunda et al., 1983). Lateral advection of particulate material at the sampling site is also possible but we cannot quantify it.

It is often assumed that the authigenic fraction is easily soluble (labile) while the lithogenic fraction is supposed to be refractory. However, recent works suggest that a substantial fraction of the lithogenic matter may be dissolved (Henry et al., 1994; Tachikawa et al., 1999a). We observe significant authigenic fractions on the residual particles for Mn and Ba. This suggests that a fraction of the authigenic material is not soluble under the conditions and on the timescale of the experiment.

4.2. Dissolution of tracers from the particulate matter

In order to remove the effect of heterogeneous distribution of particles among the different aliquots, we consider the percentage of dissolution (D_X) of an element (X) in the particulate matter rather than the concentration of this element in the incubation solutions or in residual particles, respectively. D_X is obtained by dividing the increase of concentration in solution by the total amount of element initially present on particles:

$$D_X = \left(\frac{X_s - X_{sw}}{X_s - X_{sw} + X_p} \right) \quad (2)$$

where X_s , X_p and X_{sw} are the concentrations of the element X in the incubation solution, on residual particles and in seawater blanks. Evolution of D_X as a function of time is shown on Fig. 2. We assume that the dissolution of the labile fraction of the element X on particles follows a first order kinetic law:

$$\left(\frac{dX_{p-labile}}{dt} \right) = -k_X X_{p-labile} \quad (3)$$

where $X_{p-labile}$ represents the concentration of labile particulate element X in the incubation sample. Eq. (3) is used as a proxy in many seawater–particle interaction models (Bacon and Anderson, 1982; Ruiz-Pino, 1994). From Eq. (3), we derive D_X as a function of time:

$$D_X(t) = D_X^{\max} \left(1 - e^{-\frac{(t+24)}{\tau_X}} \right) \quad (4)$$

and

$$D_X^{\max} = \left(\frac{X_{p-labile}^{\text{init}}}{X_p^{\text{init}}} \right) \quad (5)$$

where t is the incubation time as defined previously, $\tau_X = 1/k_X$ is the residence time of element X on particles, D_X^{\max} is the maximum dissolution fraction of X and the superscript init refers to the time of sample collection. We note that $X_p^{\text{init}} = X_s - X_{sw} + X_p$. The curves are fitted by eye by adjusting the values of τ_X and D_X^{\max} (Fig. 2, Table 4). For Mn and Ce at 30 m, we suspect precipitation after 10

days of incubation so (1) we do not take D7 and D8 into account to adjust the curve and (2) we choose a value of D_X^{\max} that is lower than D_X (20 days). For Al, D_{Al}^{\max} is probably overestimated due to the contamination of the solution (see Section 3).

We obtain D_X^{\max} values in agreement with the general knowledge about the behavior of these tracers and their relative solubility. At 30 m, D_X^{\max} increases as follows: Th (< 1.6%) \approx Al (< 2%) < Heavy REE (0–4%) < Light REE (5–7%) < Mn (53%) < Ba (60%) < Sr (100%). At 200 m, the D_X^{\max} increases as follows: Al (< 6%) < Th (< 13%) \approx Light REE (6–12%) < Mn (80%) \approx Ba (80%). For all the elements, D_X^{\max} values are higher at 200 m than at 30 m because the proportion of insoluble lithogenic matter is lower at 200 m than at 30 m. This is in agreement with the higher $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio in the particulate matter from 200 m compared to 30 m (see Section 4.7). We obtain values for τ_X ranging from less than a day to more than 10 days. For Ba and Mn, the dissolution is faster at 30 m than at 200 m. In the case of Ce, the dissolution seems slower at 30 m than at 200 m (but the time constants are poorly constrained).

4.3. Refractory elements

Our study (Fig. 2 and Table 4) confirms the refractory nature of Al, Th and REE (Maring and Duce, 1987; Fisher et al., 1987; Greaves et al., 1994) and it justifies the use of Al and ^{232}Th as tracers of the particulate lithogenic matter. Compared to previous studies, the 30 m results demonstrate that Al, Th and REE, which are mainly lithogenic, remain insoluble even when strong bacterial activity occurs. At 200 m, the percentage of dissolution increases as a larger authigenic fraction is present on particulate matter.

4.4. Manganese

At 30 m and 200 m, 53% and 80% of the total particulate Mn is dissolved under biotic conditions (Fig. 2 and Table 4). The residence time (τ_{Mn}) is of the order of 3 days at 30 m and of the order of 5 days at 200 m. For both depths, the concentrations in

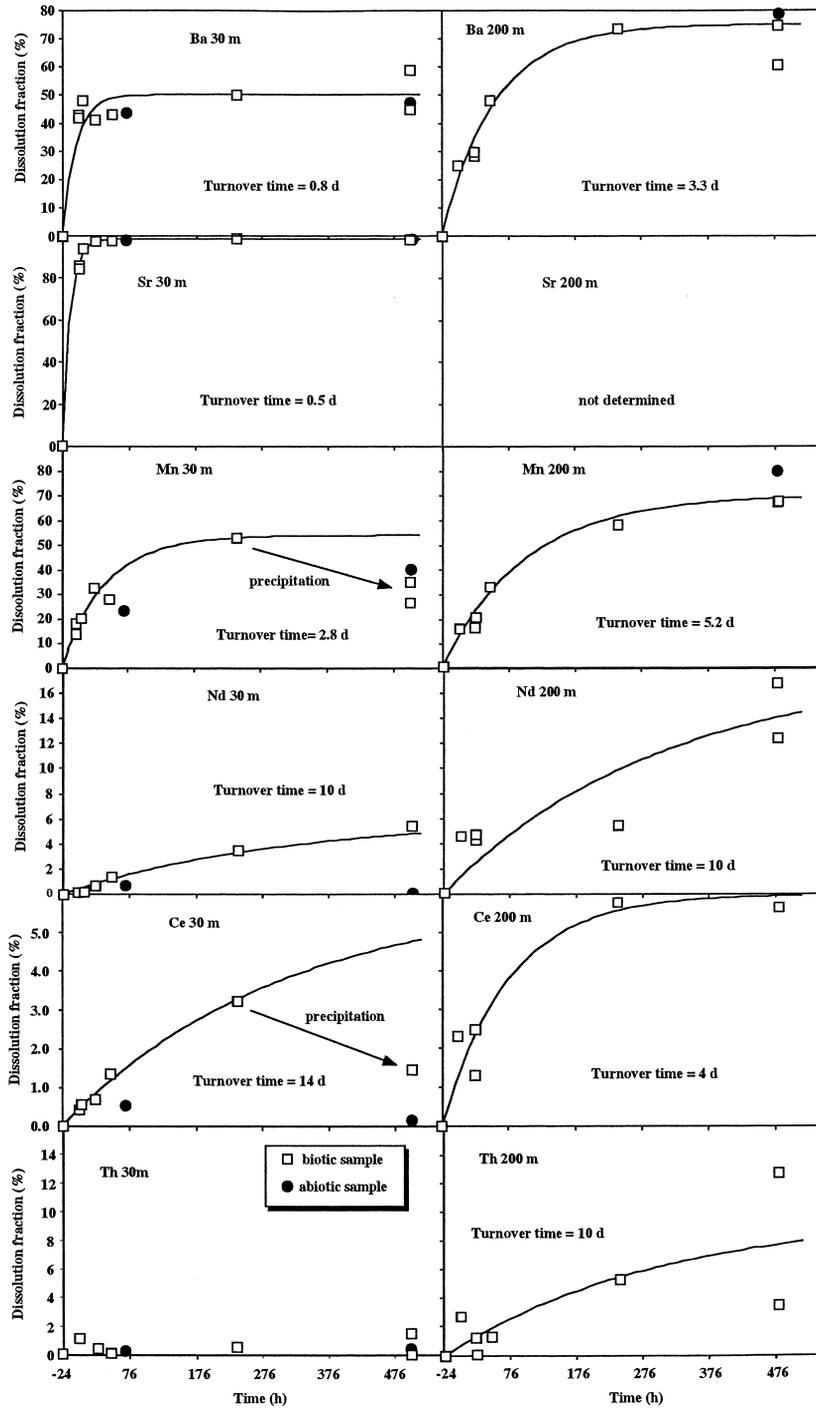


Fig. 2. Evolution of the percentage of dissolution (D_x) of Sr, Ba, Mn, Nd, Ce and Th as a function of time. The percentage of dissolution is given by Eq. (2). The curves represent the theoretical evolution of D_x with time assuming that dissolution follows a first order kinetics law (see Eq. (4)).

Table 4
Dissolution parameters

	Sr	Ba	Mn	La	Ce	Pr	Nd	Gd	Dy	Er	Yb	Al ^a	²³² Th
<i>30 m</i>													
D_X^{\max} (%)	99	50	53	7	3	5	5	6	4	3	-1 ^b	≤ 2	≤ 1.6
T_X (days)	0.5	≤ 0.8	1.2	10	14	10	10	10	10	10	10	n.d.	
<i>200 m</i>													
D_X^{\max} (%)		75	80	6	6	9	12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	≤ 6	13
T_X (days)		3.3	5.2	1	4	1–10	1–10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10

^a D_{Al}^{\max} is probably overestimated due to the contamination of the solution with Al foil (see Section 3).

^bA negative value corresponds to a net adsorption/precipitation.

solution are higher in the sterilized samples than in the nonsterilized samples after 20 days of incubation (Table 1 and Fig. 2). At 30 m, we observe a decrease of D_{Mn} between 10 and 20 days whereas at 200 m dissolution continues over the same period. Under oxic conditions, the behavior of Mn is controlled by the balance between (1) oxidation of dissolved Mn^{2+} to Mn^{4+} as insoluble Mn oxides (Moffett, 1997) and (2) reduction of Mn oxides to Mn^{2+} by dissolved organic compounds (Sunda et al., 1983). The specific rate of Mn^{2+} bacterial oxidation in seawater k_{ox} is of the order of 1–2% per day (Moffett, 1997). The specific rate of Mn^{4+} reduction in seawater k_{red} is of the order of 20% per day but the value of k_{red} increases to 40% per day when 5 mg/l of marine humic substances were added (Sunda et al., 1983). Reduction is strongly enhanced by light but we do not consider this effect because our samples were kept in the dark during the incubation. It appears that the residence time of Mn on particles with respect to reduction of Mn^{4+} is $1/k_{red} = 2.5$ –5 days which is close to our τ_{Mn} value.

What is the implication of this reversible process? If an element is subject to both dissolution and scavenging and if these processes both follow first order kinetics:

$$\left(\frac{dX_s}{dt}\right) = k_{-1}X_{p-labile} - k_1X_s \quad (6)$$

$$\left(\frac{dX_{p-labile}}{dt}\right) = -k_{-1}X_{p-labile} + k_1X_s \quad (7)$$

where k_1 is the scavenging rate, k_{-1} is the dissolution rate, X_s , X_1 and X_p the concentrations in solu-

tion, of the labile particulate and of the total particulate. Then, we obtain by integration:

$$D_X(t) = D_X^{\max}(1 - e^{-(k_1+k_{-1})(t+24)}) \quad (8)$$

with

$$D_X^{\max} = \frac{\left(\frac{k_{-1}}{k_1+k_{-1}}(X_{sw} + X_{p-labile}^{init}) - X_{sw}\right)}{X_p^{init}} \quad (9)$$

If $k_1 \ll k_{-1}$, Eqs. (8) and (9) become equivalent to Eqs. (4) and (5) and the adjustment of the residence time based on our data will not change significantly when considering irreversible or reversible dissolution. This is the case for Mn where $k_1 = k_{ox} \ll k_{red} = k_{-1}$. If $k_1 \neq 0$ (scavenging occurs) then $D_X^{\max} \leq X_{p-labile}^{init}/X_p^{init}$. In that case, Mn is constantly added to the particles so that a labile authigenic fraction remains on particles even after a long incubation time (this may be an alternative explanation for the significant Ba, Sr and Mn authigenic fraction found in residual particles). At steady state, we expect to obtain a ratio $Mn_s/Mn_{p-labile} = k_{-1}/k_1 \approx 10$ –40. Therefore, more than 90% of the non-refractory Mn should be present in solution: this is consistent with our observations. Our experiments suggests dominance of reduction at least at the beginning of the experiments. At 30 m, the decrease of D_{Mn} between 10 and 20 days suggests that oxidation becomes dominant over reduction at the end of the incubation.

Other experimental dissolutions of Mn have been proposed. Collier and Edmond (1984) studied particulate matter (mainly phytoplankton) collected from the Pacific Ocean. Their results ($D_{Mn}^{\max} = 50\%$;

$\tau_{\text{Mn}} = 0.3$ day) agree with our values. These authors stressed the possible effect of filtration in breaking phytoplankton cells and the resulting artificial release of trace metals. Direct dissolution of aerosols (Saharan dust) in seawater yields comparable $D_{\text{Mn}}^{\text{max}}$ (30%) but the process is much more rapid ($\tau_{\text{Mn}} \approx 0.003$ day) (Guieu et al., 1994). This large timescale difference suggests that Mn is not present under the same chemical forms in the aerosols arriving in seawater and in the marine particles.

4.5. Barium and strontium

Particulate Sr is dissolved rapidly and extensively as expected if it is present as celestite (Bernstein et al., 1992). A significant fraction (20–30%) of the authigenic Ba is not dissolved during the experiment. This authigenic refractory fraction may be well crystallized barite (BaSO_4) that has a slow dissolution kinetics (Dehairs et al., 1980). At 30 m, the dissolution of Ba is less extensive but faster than at 200 m. The lower percentage of Ba dissolution of the 30 m particles can be related to their larger lithogenic fraction because this Ba may be present in poorly soluble minerals such as barite or silicates. The slower dissolution rate may be related to the more extensive crystallization of Ba at 200 m compared to 30 m: in the ocean barite is formed at depths around and below 200 m (Dehairs et al., 1980). The values obtained for τ_{Ba} (≤ 1 day at 30 m, 3 days at 200 m) are very short compared to the particulate Ba residence time of 24 years based on barite dissolution kinetics (Dehairs et al., 1980). This discrepancy suggests that in our samples, particulate Ba was not present as well-crystallized barite or that in the natural environment rapid particulate Ba dissolution is balanced by a rapid particle formation that did not occur in our experiment.

The faster Ba dissolution in the 30 m experiment compared to the 200 m experiment is also consistent with the faster mineralization of POC and the larger bacterial production (Yoro, 1998). For the 30 m samples, small pteropods were present on the first filters (D0–D4) and for irradiated samples (D5–D9) and were absent on the last ones (D6–D8). Dissolution of the pteropod shells (CaCO_3) may provide a substantial source of labile Ba and Sr. Additional release of Ba and Sr may come from the dissolution

of coccoliths. The pH and the inorganic carbon of the solutions were not measured so that it is not possible to determine precisely the influence of CO_2 release on the dissolution of carbonates. However, about 460 μM C (at 200 m) and 720 μM C (at 30 m) of TOC were consumed by bacteria in the incubation bottles (Yoro, 1998). Then, 244 μM of CO_2 at 200 m and 421 μM of CO_2 at 30 m could have been produced during the experiment (corresponding to bacterial growth efficiency of 40–50%) and could have acidified the solution. Dissolution of CaCO_3 will tend to buffer the pH of the solution.

The effect of CaCO_3 dissolution can be estimated from the observation of the incubated material in the 30-m experiment where the largest carbon mineralization occurs (Table 5). After 20 days of incubation pteropod shells were completely dissolved whereas some coccoliths were still visible. This suggests that the final incubation solutions are undersaturated with respect to aragonite but that calcite still buffers the solution. It implies that $\text{CO}_3^{2-} \sim 40\text{--}60$ μM (Copin-Montégut, 1996). Considering that at the end of the incubation $\Sigma\text{CO}_2 \sim 2400$ μM , it follows that pH \sim

Table 5
Initial seawater and final incubation solution estimated compositions

	Initial seawater	D7 and D8
ΣCO_2 (μM)	2000	2400 ^a
HCO_3^- (μM)	1650	2260
CO_3^{2-} (μM)	345	40–60
pH(SWS)	8.2	7.2–7.4
Total PO_4^{3-} (μM)	0.1	3.3 ^b
Fraction of La as $\text{La}^{3+}\text{--CO}_3^{2-}$ -complexes ^c	91%	53%
Fraction of La as free La^{3+} ^c	4%	21%
Fraction of La as $\text{La}^{3+}\text{--SO}_4^{2-}$ -complexes ^c	3%	17%
Fraction of La as $\text{La}^{3+}\text{--PO}_4^{3-}$ -complexes ^c	0.3%	2%

^a Estimated assuming that $\Sigma\text{CO}_2 = \Sigma\text{CO}_2$ (seawater) + 400 μM .

^b Estimated from TOC mineralization assuming a P/C Redfield ratio of 1/120.

^c Speciation of the dissolved REE was calculated by taking into account free REE as well as chloride, fluoride, sulfate, carbonate, bicarbonate and phosphate complexes (Byrne and Sholkovitz, 1996).

7.2–7.4. This unusually low pH is due to the combination of the strong carbon mineralization (generally found in cold deep waters) and of the high temperature. Therefore, the high POC content of the incubation solutions may have controlled the dissolution process. Such a control may not be as efficient in real seawater. However, such conditions may exist in micro-environments when particulate matter is being degraded.

4.6. Fractionation between REE

Dissolved REE are scavenged by oxygen-donor substance such as Mn–Fe oxyhydroxides and particulate organic matter (Balistreri et al., 1981; Sholkovitz et al., 1994; Tachikawa, 1999). The scavenged REE are redissolved at greater depths by the remineralization of carrier particles. These processes induce fractionations between the different REE in both dissolved and particulate fractions (Tachikawa et al., 1999a). Fig. 3 presents shale-normalized REE patterns of the incubation solutions at 30 m. During the incubation, the concentrations of dissolved Light REE (LREE: La, Ce, Pr, Nd) increase whereas those of dissolved Heavy REE (HREE: Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) slightly decrease (Fig. 3a). In natural environments, authigenic LREE are enriched on particles compared to HREE (Byrne and Sholkovitz, 1996; Tachikawa et al., 1999b). Therefore, when dissolution of particulate REE occurs, LREE are more abundantly released to the solution than HREE. Our results are in good agreement with field observations of the preferential LREE release by river particles (Sholkovitz, 1992) and with the REE patterns of sequentially leached marine particles (Sholkovitz et al., 1994; Tachikawa et al., 1997). Fig. 2 presents D_{Nd} and D_{Ce} as a function of time. At 200 m, both D_{Nd} and D_{Ce} are twice higher than at 30 m (Table 4). At both depths, τ_{Nd} is estimated around 10 days. τ_{Ce} is shorter at 200 m (4 days) than at 30 m (14 days). Recently, Tachikawa et al. (1999b) demonstrated that the negative Ce anomaly of seawater samples is formed by two processes: (1) microbially mediated in situ Ce oxidation (Ce oxide is insoluble, Elderfield, 1988; Moffett, 1990) and (2) preferential dissolution of Ce neighbors which increases a relative depletion of Ce. The higher dissolution of La, Pr or Nd compared to Ce observed during the incuba-

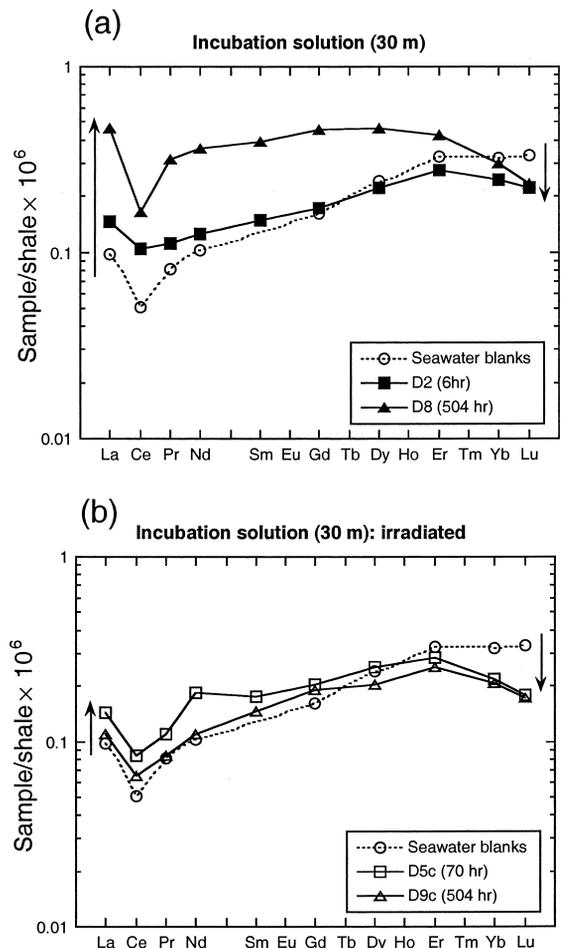


Fig. 3. Shale normalized REE patterns of the incubation solutions at 30 m: (a) nonirradiated samples and (b) irradiated samples. The trends of concentration variations of LREE and HREE are indicated by upwards and downwards arrows.

tion confirms this mechanism. For the 30 m samples, there is a simultaneous precipitation of Ce and Mn in the biotic samples that is not observed for Nd. Our results are consistent with the mechanism suggested by Moffett (1990): the oxidation of Ce III to Ce IV is coupled to the microbially mediated oxidation of Mn II to Mn IV. This coupling does not affect Nd (present only as Nd III).

The behavior of REE in seawater is strongly controlled by REE– CO_3^{2-} complexes that stabilize REE in solution with a stronger effect on HREE compared to LREE (Byrne and Sholkovitz, 1996). We estimated the speciation of La for the initial

seawater and for D8 (Table 5). Due to the strong decrease in CO_3^{2-} during the incubation, carbonate complexes represent only 53% of the dissolved La in the final incubation solution whereas 91% of the La was present as carbonate complexes in the initial seawater. The increase of dissolved REE when the pH decreases is consistent with previous observations in natural waters (Gaillardet et al., 1997). The REE pattern in the final incubation solution depends on the REE pattern of the initial seawater and of the labile REE on the incubated particles, on the REE fractionation during sorption on Fe–Mn oxyhydroxides and organic matter and during phosphate precipitation if it occurred. Due to the large number of unconstrained parameters, we did not try to reconstruct it.

In the 30 m incubation solutions, the increase of LREE concentrations is much smaller for the irradiated samples (D5c and D9c in Fig. 3b) than for the biotic samples. It suggests that the LREE dissolution is enhanced by biotic processes. By contrast, the HREE precipitation may be related to an abiotic process since both irradiated and non-irradiated samples show similar decreases of concentration.

4.7. Dissolution of Th isotopes

Thorium is a very insoluble element. ^{232}Th and ^{230}Th have distinct sources in the ocean (Roy-Barmann et al., 1996). ^{232}Th is derived from continental material. ^{230}Th is present in lithogenic matter but in the marine environment, it is also produced by the in situ radioactive decay of ^{234}U in seawater and rapidly scavenged by particulate matter. The production of ^{230}Th at a known rate is used to calibrate scavenging and marine particle transport models (Bacon and Anderson, 1982). One of the most important outcomes of these ^{230}Th studies is that the scavenging of particle reactive metals is reversible.

The $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio can be used to estimate the fraction α of authigenic Th in the particles:

$$\alpha = \frac{R_p - R_{\text{litho}}}{R_{\text{sw}} - R_{\text{litho}}} \quad (10)$$

where R represents the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio, the subscript p, litho and sw correspond to particles, lithogenic material and seawater, respectively, R_{litho}

$= 4.4 \times 10^{-6}$ (Andersson et al., 1995) and $R_{\text{sw}} = 13.6 \times 10^{-6}$ (Table 3). At 30 m, $R_p \leq 4.8 \times 10^{-6}$ so that $\alpha \leq 4\%$. At 200 m, $R_p \approx 5-6 \times 10^{-6}$ so that $\alpha \approx 6-17\%$. This increase of α with depth is consistent with the uptake of dissolved Th on the particles during their transit from 30 m to 200 m (Roy-Barmann et al., 2000).

During the incubations, there is a significant increase of dissolved Th. This increase may represent the total quantity of Th that can be potentially released from the particles or it may only represent the net effect between dissolution of particulate matter and scavenging by the residual particles. We can use Th isotopes to investigate the details of these processes. We take advantage of the fact that marine particles and the seawater in which they are diluted have distinct $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratios: particulate Th ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = 4.5 \times 10^{-6}$ at 30 m and $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = 5-6 \times 10^{-6}$ at 200 m) contains a large fraction of lithogenic Th ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = 4-5 \times 10^{-6}$) and dissolved Th is enriched in ^{230}Th due to the in situ production ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = 1.36 \times 10^{-5}$). Fig. 4 presents the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio versus $1/^{232}\text{Th}$ for the incubation solutions. In the case of a simple binary mixing (Th in incubation solution = seawater Th + particle derived Th due to dissolution), $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio as a function of $1/^{232}\text{Th}$ for the incubation solutions is given by:

$$R_s = \frac{C_{\text{sw}} R_{\text{sw}} - C_p R_p}{C_{\text{sw}} - C_p} + C_{\text{sw}} C_p \frac{R_p - R_{\text{sw}}}{C_{\text{sw}} - C_p} \frac{1}{C_s} \quad (11)$$

where C_s and C_{sw} are the ^{232}Th concentrations in the incubation solution and seawater blank, C_p is amount of ^{232}Th dissolved from particles divided by the mass of the incubation solution and R_s , R_{sw} and R_p are the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratios in the incubation solution, seawater blank and particles (we consider that dissolution of particulate matter does not change significantly the mass of the incubation solution). Therefore, the incubation solutions should lie on a straight line between marine particles and seawater blanks (Fig. 4a). If readsorption occurs, concentration will decrease but there will be no change of $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio so that the sample will be shifted horizontally toward the right. If there is a rapid reversible equilibrium between seawater and particles, we

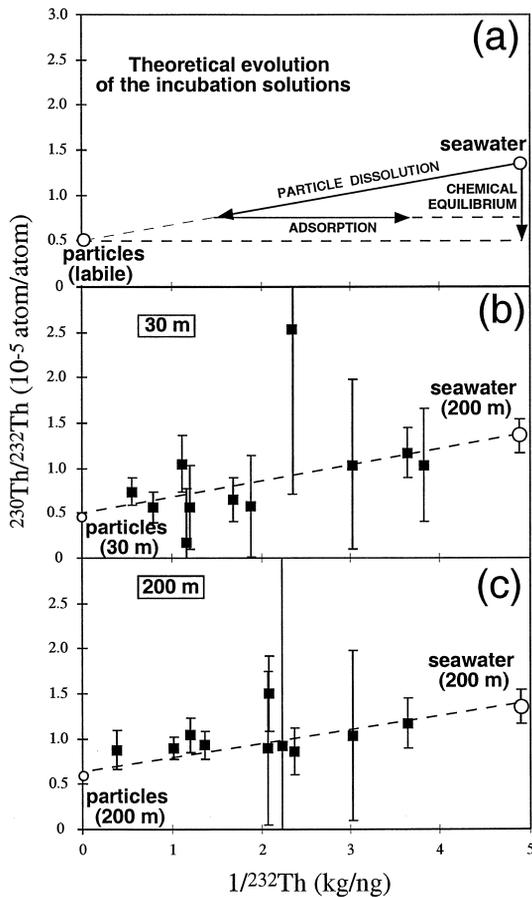


Fig. 4. $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio versus $1/^{232}\text{Th}$ for the incubation solutions. (a) Theoretical evolution of the incubation solutions: (1) for simple dissolution, incubation solutions lie on a straight line between labile marine particles and seawater blanks; (2) if readsorption occurs the sample will be shifted horizontally toward the right; (3) for rapid reversible equilibrium between seawater and particles, incubation solutions lie on a straight vertical line (see text for details). (b) 30 m data. (c) 200 m data. The 30 m and 200 m data can be explained by simple dissolution or simple dissolution + readsorption but rapid reversible equilibrium between seawater and particles can be ruled out. The straight lines passing through the incubation solutions, the initial seawater and the bulk particles indicate that the bulk particles represent a possible Th source during the simple dissolution of the particulate matter in seawater. However, it is also possible to draw straight lines passing through the incubation solutions, the initial seawater and ending up significantly above the bulk particles, leaving open the possibility that the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio of the labile fraction is distinct from the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio of the bulk particles.

expect no change of concentrations and the isotopic ratio of the incubation solution will be buffered by

the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio of marine particles because they contain the majority of Th. The data can be explained by simple dissolution or simple dissolution + readsorption (Fig. 4b and c) but rapid reversible equilibrium between seawater and particles can be ruled out.

The $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio of the incubation solutions points towards the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio of the labile fraction of the particles. On Fig. 4b and c, the straight lines passing through the incubation solutions, the initial seawater and the bulk particles indicates that the bulk particles represent a possible Th source during the simple dissolution of the particulate matter in seawater. In this case, labile and bulk Th cannot be distinguished isotopically. However, it is also possible to draw straight lines passing through the incubation solutions and the initial seawater, ending up significantly above the bulk particles. This leaves open the possibility that the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio of the labile fraction is distinct from the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio of the bulk particles.

The small shift between the seawater blanks and the 200 m seawater is consistent with a small amount of contamination of the blanks by crustal material, but it will not change the global correlation obtained for the incubation solutions and the 200 m seawater. It is surprising to obtain an irreversible dissolution for Th because it is a very insoluble element and there is a high particle concentration. However, the degradation of particulate matter may produce a large amount of colloidal matter. These colloids scavenge Th (Baskaran et al., 1992) but due to their small size they remain in "solution" during the filtration, producing these apparently high dissolved Th concentrations.

4.8. Is there a link between inorganic tracers and organic matter dissolution?

In principle, the influence of biological activity on inorganic tracer behavior should lead to distinct tracer concentrations in sterilized and non sterilized dissolved samples. However, since the samples were sterilized 24 h (200 m samples) to 48 h (30 m samples) after particle collection at sea, significant concentration changes under biotic conditions may have occurred before the sterilization. For Ba and Sr at 30 m, dissolution occurred before sterilization so

that we have no clue whether it is biotic or abiotic. For Ba at 200 m, the lack of significant difference between samples C6 (biotic) and C7 (poisoned) suggests that an abiotic process controls dissolution. For Mn at 30 and 200 m, both concentrations and D_{Mn} are significantly higher for poisoned or irradiated samples (C7, D9) compared to biotic samples (C5–C6, D7–D8), suggesting a biotic control on the reprecipitation of Mn. This process may also control the simultaneous precipitation of Ce. We noted in Section 4.6 that LREE dissolution is enhanced by biotic processes and that HREE precipitation may be related to abiotic processes. At 200 m, REE and Th concentrations are much higher in C7 (poisoned) than in C5 and C6 (not poisoned). This is not due to sample contamination by sodium azide addition. Still, it is not clear if this difference is just due to the lack of biological activity in C7 (this would imply that biological activity has a very strong influence on the scavenging of these elements and this was not observed at 30 m) or to sodium azide inducing a larger extent of REE and Th release (for an unknown reason). We noted that during these experiments, POC oxidation occurs on timescales of the same order as inorganic tracers (Yoro, 1998) and we suggested earlier that POC oxidation to CO_2 may trigger the dissolution of some inorganic phases. The high enrichment of POC in the incubation bottles compared to natural environments enhanced the amount of CO_2 released and the rate of pH change. Therefore, it may have produced artificially high D_x and τ_x values compared to seawater. However, both D_x and τ_x derived from the incubation may be relevant for micro-environment in which particulate matter is degraded. This is particularly interesting with regards to the recent claim that a biologically mediated dissolution of calcium carbonate occurs above the chemical lysocline (Milliman et al., 1999). It was recently suggested that bacterial dissolution of the organic coating of diatom frustules can enhance the dissolution of silica (Bidle and Azam, 1999). Bacterial dissolution of organic coating may also enhance dissolution of some of the tracers presented in this work: (1) it removes a protective coating from mineral phases and (2) organic coatings are potential carriers of particle reactive metals such as REE (Balistrieri et al., 1981; Sholkovitz et al., 1994; Tachikawa et al., 1999a).

5. Conclusion

Inorganic tracers display a wide range of solubilities during the degradation of large marine particles. These variations are in agreement with the general knowledge concerning these tracers in the ocean. There are also significant variations in the timescales necessary to achieve this dissolution. These timescales range from less than one day to 14 days. For Mn, the timescale that we obtain is grossly consistent with previous estimates whereas for Ba, the timescale that we obtain is much shorter than what is inferred from dissolution kinetics considerations. We suspect that during the experiment, biological activity has a significant control on the dissolution process. This control may be due in part to the high particulate matter content of the incubation solutions. Therefore, in future studies, an effort should be made to work with less particle-enriched environments. However, this work stresses the possibility of rapid dissolution of inorganic tracers in confined environments.

Acknowledgements

We are grateful to J.C. Marty for his support to our project at the DYFAMED station. We thank the captain and the crew of the R.V. Professeur Georges Petit for their assistance and hospitality during the cruise. We thank C. Bournot-Marrec, M. Goutx, F. Van Wambeke, P. Brunet, M. Valladon, B. Reynier, L. Guidi for their help at different stages of the project. We are grateful to F. Dehairs, R. Sherrell and two anonymous reviewers for their fruitful comments. The thesis of R.A.-M. was partly financed by the “Conselho Nacional de Pesquisa do Brasil (CNPq)” and by the “Société de Secours des Amis des Sciences”.

References

- Andersson, P.S., Wasserburg, G.J., Chen, J.H., Papanastassiou, D.A., Ingri, J., 1995. ^{238}U – ^{234}U and ^{232}Th – ^{230}Th in the Baltic sea and in river water. *Earth Planet. Sci. Lett.* 130, 217–234.
- Bacon, M.P., Anderson, R.F., 1982. Distribution of thorium isotopes between dissolved and particulate forms in the Deep-Sea. *J. Geophys. Res.* 87, 2045–2056.

- Balistrieri, L., Brewer, P.G., Murray, J.W., 1981. Scavenging residence times of trace metals and surface chemistry of sinking particles in the deep ocean. *Deep-Sea Res.* 28, 101–121.
- Banner, J.L., Wasserburg, G.J., Chen, J.H., Moore, C.H., 1990. ^{234}U – ^{238}U – ^{230}Th – ^{232}Th systematics in saline groundwaters from central Missouri. *Earth Planet. Sci. Lett.* 101, 296–312.
- Baskaran, M., Santschi, P.H., Benoit, G., Honeyman, B.D., 1992. Scavenging of thorium isotopes by colloids in seawater of the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3375–3388.
- Bernat, M., Church, T., Allègre, C.J., 1972. Barium and strontium concentrations in Pacific and Mediterranean sea water by direct isotope dilution mass spectrometry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 16, 75–80.
- Bernstein, R., Bernstein, H., Bernstein, B.R., Betzer, P.R., Greco, A.M., 1992. Morphologies and transformations of celestite in seawater: the role of acantharians in strontium and barium geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3273–3279.
- Bidle, K.D., Azam, F., 1999. Accelerated dissolution of diatom silica in marine bacterial assemblages. *Nature* 397, 508–512.
- Byrne, R.H., Sholkovitz, E.R., 1996. Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides. In: Gschneider, K.A. Jr., Eyring, L. (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier.
- Chen, J.H., Edwards, R.L., Wasserburg, G.J., 1987. ^{238}U – ^{234}U and ^{232}Th in seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* 80, 241–251.
- Chou, L., Wollast, R., 1997. Biogeochemical behavior and mass balance of dissolved aluminum in the western Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res.* 44, 741–768.
- Collier, R.W., Edmond, J.M., 1984. The trace element geochemistry of marine biogenic particulate matter. *Prog. Oceanogr.* 13, 113–199.
- Copin-Montégut, G., 1996. *Chimie de l'eau de mer*. Institut Océanographique, Paris, 320p.
- Davies, J.E., Buat-Ménard, P., 1990. Impact of atmospheric deposition on particulate manganese and aluminum distribution in northern Mediterranean surface water. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 89, 35–45.
- Dehairs, F., Chesselet, R., Jedwab, J., 1980. Discrete suspended particles of barite and the barium cycle in the open ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 49, 528–550.
- Dehairs, F., Goeyens, L., 1987. Dissolved barium and nutrients in the Southern Ocean: their potential use as tracers for the characterization of the different water masses. *Belgian National Colloquium on Antarctic Research*. Ed. Science Policy Office.
- Dehairs, F., Lambert, C.E., Chesselet, R., Risler, N., 1987b. The biological production of marine suspended barite and the barium cycle in the Western Mediterranean Sea. *Biogeochemistry* 4, 119–139.
- Elderfield, H., 1988. The oceanic chemistry of the Rare Earth Elements. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* 325, 105–126.
- Fisher, N.S., Teyssié, J.-L., Krishnaswami, S., Baskaran, M., 1987. Accumulation of Th, Pb, U and Ra in marine phytoplankton and its geochemical significance. *Limnol. Oceanogr.* 32, 131–142.
- Fowler, S.W., Buat-Ménard, P., Yokohama, Y., Ballestra, S., Holm, E., Van Nguyen, H.V., 1987. Rapid removal of Chernobyl fallout from Mediterranean surface waters by biological activity. *Nature* 329, 56–58.
- Francois, R., Honjo, S., Manganini, S.J., Ravizza, G.E., 1995. Biogenic barium fluxes to the deep sea: implications for paleoproductivity reconstruction. *Global Biogeochem. Cycles* 9, 289–303.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J., Negrel, P., 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chem. Geol.* 142, 141–173.
- Greaves, M.J., Rudnicki, M., Elderfield, H., 1991. Rare Earth Elements in the Mediterranean Sea and mixing in the Mediterranean outflow. *Earth Planet. Sci. Lett.* 103, 169–181.
- Greaves, M.J., Statham, P.J., Elderfield, H., 1994. Rare earth element mobilization from marine atmospheric dust into seawater. *Mar. Chem.* 46, 255–260.
- Guerzoni, S., Molinaroli, E., Chester, R., 1997. Saharan dust inputs to the western Mediterranean Sea: depositional patterns, geochemistry and sedimentological implications. *Deep-Sea Res.* 44, 631–654.
- Guieu, C., Duce, R.A., Arimoto, R., 1994. Dissolved input of manganese in the ocean: the aerosol source. *J. Geophys. Res.* 99, 18789–18800.
- Henry, F., Jeandel, C., Minster, J.-F., 1994. Particulate and dissolved Nd in the Western Mediterranean Sea: sources, fates and budget. *Mar. Chem.* 45, 283–305.
- Heussner, S., Rati, C., Carbonne, J., 1990. The PPS3 time-series sediment trap and the trap sample processing techniques used during the ecomarge experiment. *Cont. Shelf Res.* 10, 943–958.
- Hydes, D.J., De Lange, G.J., De Baar, H.J.W., 1988. Dissolved aluminum in the Mediterranean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2107–2114.
- Jeandel, C., Bishop, J.K., Zindler, A., 1995. Exchange of Nd and its isotopes between seawater small and large particles in the Sargasso Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 535–547.
- Kirchman, D.L., Keil, R.G., Simon, M., Welshmeyer, N.A., 1993. Biomass and production of heterotrophic bacterioplankton in the oceanic subarctic Pacific. *Deep-Sea Res.* 40, 967–988.
- Lal, D., 1977. The oceanic microcosm of particles. *Science* 198, 997–1009.
- Landing, W.M., Bruland, K.W., 1987. The contrasting biogeochemistry of iron and manganese in the Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 29–43.
- Maring, H.B., Duce, R.A., 1987. The impact of atmospheric aerosols on trace metal geochemistry in open ocean surface seawater: I. Aluminium. *Earth Planet. Sci. Lett.* 84, 381–392.
- McCave, I.N., 1975. Vertical fluxes of particles in the ocean. *Deep-Sea Res.* 22, 491–502.
- Milliman, J.D., Troy, P.J., Balch, W.M., Adams, A.K., Li, H.Y., Mackenzie, F.T., 1999. Biologically mediated dissolution of calcium carbonate above the chemical lysocline? *Deep-Sea Res.* 46, 1653–1669.
- Moffett, J.W., 1990. Microbially mediated cerium oxidation in sea water. *Nature* 345, 421–423.
- Moffett, J.W., 1994. A radiotracer study of cerium and manganese uptake onto suspended particles in Chesapeake Bay. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 695–703.

- Moffett, J.W., 1997. The importance of microbial oxidation in the upper ocean: a comparison between the Sargasso Sea and equatorial Pacific. *Deep-Sea Res.* 44, 1277–1291.
- Morley, N.H., Burton, J.D., Tankere, S.P.C., Martin, J.M., 1997. Distribution and behaviour of some dissolved trace metals in the Western Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res.* 44, 675–691.
- Murnane, R.J., Cochran, J.K., Sarmiento, J.L., 1994. Estimate of particle- and thorium-cycling rates in the northwest Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.* 99, 3373–3392.
- Porter, K.G., Feig, Y.S., 1980. The use of DAPI for identifying and counting aquatic microflora. *Limnol. Oceanogr.* 25, 943–948.
- Roy-Barman, M., Chen, J.H., Wasserburg, G.J., 1996. ^{230}Th – ^{232}Th systematics in the Central Pacific Ocean: the sources and the fates of thorium. *Earth Planet. Sci. Lett.* 139, 351–363.
- Roy-Barman, M., Coppola, L., Souhaut, M., 2000. Thorium isotopes in the Western Mediterranean Sea: an insight into the marine particle dynamics. *Deep-Sea Res.* Submitted for publication.
- Ruiz-Puno, D.P., 1994. Modèle Colume d'eau au site DY-FAMED. In Rabouille, C. (Ed.), *Modélisation des cycles biogéochimiques marins: application aux opérations de JGOFS-France, Atelier 1993, Rapport No. 18.*
- Ruiz-Pino, D.P., Lambert, C.E., Jeandel, C., Buat-Ménard, P., 1990. Modelling the biogenic transport of atmospheric particles in the Mediterranean Sea. *Global Planet. Change* 3, 47–65.
- Sarthou, G., Jeandel, C., 2000. Seasonal variations of iron concentrations in the Ligurian Sea and iron budget in the western Mediterranean Sea. *Mar. Chem.*, accepted for publication.
- Schaffer, G., 1996. Biogeochemical cycling in the global ocean: 2. *J. Geophys. Res.* 101, 3723–3735.
- Sempéré, R., Yoro, S.C., Van Wambeke, F., Charrière, B., 2000. Microbial decomposition of large organic particles in the northwestern Mediterranean Sea. An experimental approach. *Mar. Ecol.: Prog. Ser.* 198, 61–72.
- Sholkovitz, E.R., 1992. Chemical evolution of Rare Earth Elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth Planet. Sci. Lett.* 114, 77–84.
- Sholkovitz, E.R., Landing, W.M., Lewis, B.L., 1994. Ocean particle chemistry: the fractionation of Rare Earth Elements between suspended particles and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1567–1579.
- Sunda, W.G., Huntsman, S., Harvey, G.R., 1983. Photoreduction of manganese oxides in seawater and its geochemical and biological implications. *Nature* 301, 234–236.
- Tachikawa, K., Jeandel, C., Dupré, B., 1997. Distribution of Rare Earth Elements and neodymium isotopes in settling particulate material of the tropical Atlantic Ocean (EUMELI site). *Deep-Sea Res.* 44, 1769–1792.
- Tachikawa, K., Jeandel, C., Roy-Barman, M., 1999a. A new approach to Nd residence time in the ocean: the role of atmospheric inputs. *Earth Planet. Sci. Lett.* 170, 433–446.
- Tachikawa, K., Jeandel, C., Vangriesheim, A., Dupré, B., 1999b. Distribution of Rare Earth Elements and neodymium isotopes in suspended particles of the tropical Atlantic Ocean (EUMELI site). *Deep-Sea Res.* 46, 733–756.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution.* Blackwell.
- Valladon, M., Dupré, B., Polvé, M., 1995. ICP-MS chemical analysis of geological samples: a new method for interferences and shifts corrections. Application to REE determination. *EUG8 Strasbourg, Terra abstracts supplement 1 to Terra Nova* 7 347.
- Yoro, S.C., 1998. Décomposition de la matière organique et du flux de carbone à travers le compartiment bactérien en milieu marin. thèse, Aix-Marseille II.

Thorium isotopes in the western Mediterranean Sea: an insight into the marine particle dynamics

M. Roy-Barman*, L. Coppola, M. Souhaut

LEGOS, 14, Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

Received 19 July 2001; received in revised form 21 November 2001; accepted 5 December 2001

Abstract

We present a detailed view of the ^{230}Th – ^{232}Th systematics in the western Mediterranean Sea in order to constrain water and particle fluxes. The conclusions obtained at the regional scale are also relevant at a more global scale although they may be more difficult to establish in the open ocean. ^{230}Th and ^{232}Th were analyzed in size-fractionated seawater and marine particle samples collected in the Ligurian, Alboran and Ionian seas. The $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ (^{230}Th produced by the radioactive decay of ^{234}U in seawater) profiles at DYFAMED and in the Alboran sea site are not linear due to the formation of deep waters. The difference of $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentration between these two sites is related to the aging of the water masses and to different scavenging conditions. The $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio is used as a tracer during mixing processes to provide information on the pathways followed by the matter in the water column. At DYFAMED, filtered ($< 0.2\ \mu\text{m}$) and ultrafiltered ($< 1\ \text{kDa}$) solutions have similar $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratios, suggesting that an equilibrium exists between truly dissolved and colloidal Th. The change of the Th flux and of the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio of trapped particles observed in August between 200 m and 1000 m is best explained by aggregation of filtered large particles on the trapped particles. The residence time of filtered large particles with respect to aggregation on trapped particles is of the order of 8–80 days. The combined budget of ^{230}Th and ^{232}Th inputs to the western Mediterranean Sea requires the dissolution of 3–5% of the Th associated with all the continental particulate inputs (including particles sequestered in margins) suggesting that eolian inputs are not the only source of refractory elements to the Mediterranean Sea and may be to the whole ocean. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: thorium; isotopes; sea water; particles; sedimentation; Mediterranean Sea

1. Introduction

Understanding the particle dynamics in the western Mediterranean Sea has strong implica-

tions for the local carbon cycle [1] and the fate of anthropogenic pollutants [2]. Particulate transport involves physical, chemical and biological processes and sometimes non-steady-state conditions [1–4]. Thorium isotopes can be used to constrain these processes because: (1) Th is insoluble and strongly associated with the particulate matter and (2) the inputs of Th short-lived isotopes by radioactive decay are precisely known. The study of ^{234}Th ($t_{1/2} = 24$ days) in the Ligurian Sea indicates that particle removal from the sur-

* Corresponding author. Present address: LSCE, Domaine du CNRS, 91198 Gif sur Yvette Cedex, France.
Tel.: +33-1-6182-3566; Fax: +33-1-6182-3568.

E-mail address: matthieu.roy-barman@lsce.cnrs-gif.fr (M. Roy-Barman).

face water is controlled by zooplankton grazing [5]. Other thorium isotopes with longer half-lives such as ^{232}Th ($t_{1/2} = 1.4 \times 10^{10}$ yr) and ^{230}Th ($t_{1/2} = 75\,000$ yr) can bring additional and distinct information, because ^{232}Th (derived from continental material) and ^{230}Th (mostly produced in situ by radioactive decay of ^{234}U in seawater) have distinct sources in the ocean [6]. ^{230}Th and ^{232}Th data in the Mediterranean Sea are very scarce [7,8]. We report the first extensive data set of ^{230}Th and ^{232}Th in size-fractionated samples from the western Mediterranean Sea. First, we use the ^{230}Th chronometer [9] to evaluate ^{230}Th scavenging rates and the influence of water mixing on the ^{230}Th profiles. Then, we use the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio as a source tracer during processes involving mixing of matter from different origins (solution/colloid interactions, aggregation of particles). The ^{230}Th chronometer and the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio are combined to evaluate the flux of ^{232}Th in seawater by dissolution of lithogenic material.

2. Sampling and analytical procedure

2.1. Sampling

The DYFAMED (DYnamique des Flux Atmosphériques en MEDiterranée) station (Fig. 1) is located in the western basin of the Mediterranean Sea, 30 nautical miles (54 km) off Nice (43°25'N, 07°54'E, maximum depth: 2200 m).

This site was chosen to study the vertical transport of particulate matter in the water column from the surface to the sediment because it receives strong eolian inputs but it is protected from direct riverine inputs by the Ligurian current. Unfiltered, filtered (0.2 μm) and ultrafiltered (1000 Da) seawater samples and filtered large (> 60 μm) particles were collected on a vertical profile at the end of the summer of 1996 at the DYFAMED site. Seawater was collected with 30 l Niskin bottles. Depths were determined with SIS pressure sensors. Some seawater samples were filtered on board with a Sartorius cross-flow filtration system associated with a 0.2 μm filtration cartridge. Filtered and unfiltered samples were acidified on board to prevent Th sorption on the container walls. Some filtered samples remained unacidified and were ultrafiltered one month later with the Sartorius cross-flow filtration system associated with a 1 kDa polysulfone filtration cartridge [10]. Initially, the membrane was cleaned with NaOH 2%, distilled water, H_3PO_4 0.1% and distilled water. Between samples, 500 ml of distilled water and a 1 l aliquot of the sample to be analyzed were passed to precondition the membrane but the filtrate was discarded. Then, the sample was processed and the filtrate was recovered for analysis. Colloids were concentrated in the retentate by a factor 5–10 but they were not analyzed. Large particles were collected by filtration on Teflon grids (diameter: 142 mm, pore size 60 μm) with in situ pumps (MARK II, Challenger

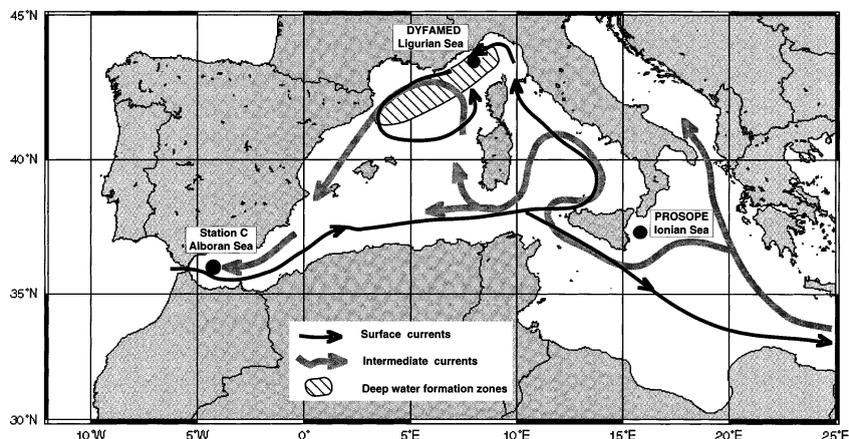


Fig. 1. Location of the sampling sites.

Oceanic). Particulate matter was collected at 200 and 1000 m during the 1994 DYFAMED sediment trap time series. The treatment of the trapped material is published elsewhere [1]. Trapped particles from three periods were analyzed: from 25 January to 9 February and from 24 February to 11 March (bloom period); from 24 August to 8 September (oligotrophic conditions).

Seawater and small filtered particle samples were collected during the Alboran Sea HFF experiment (WP2-T213) at Station C (36°0'16"N, 4°15'58"W, maximum depth: 1270 m). Unfiltered seawater samples were acidified on board. Small particles were collected by filtration of large volumes of seawater on Durapore filters (diameter: 142 mm, pore size 0.6 μm) with in situ pumps (MARK II, Challenger Oceanic).

An unfiltered seawater sample was collected in the Ionian basin, South of Mecine Strait (Prosopé cruise, Station 15, 37°22.523'N and 15°36.729'E, maximum depth: 2148 m) to characterize the water flowing from the eastern basin to the western basin.

2.2. Chemical analyses

2.2.1. Seawater

^{229}Th and Fe carrier were added to the seawater samples. After a week of isotopic equilibration, pH was raised to 8–9 with NH_3 to produce $\text{Fe}(\text{OH})_3$. The precipitate was recovered by centrifugation and dissolved in HNO_3 . The resulting solution was centrifuged to remove a residual SiO_2 gel. This gel was dissolved in a $\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$ mixture, dried and re-dissolved in HNO_3 . The supernatant and the solution resulting from the precipitate dissolution were mixed together and passed through anionic ion exchange columns to purify Th [6]. For 10 l of seawater, blanks are $^{232}\text{Th} = 58 \pm 20$ pg (blank correction = 5%) and $^{230}\text{Th} = 0.25 \pm 0.17$ fg (blank correction = 1%) for unfiltered samples, $^{232}\text{Th} = 179 \pm 20$ pg (blank correction = 6–12%), $^{230}\text{Th} = 1.1 \pm 0.5$ fg (blank correction = 1–7%) for filtered samples and $^{232}\text{Th} = 263 \pm 65$ pg (blank correction = 13–28%) and $^{230}\text{Th} = 4 \pm 1$ fg (blank correction = 4–17%) for ultrafiltered samples.

2.2.2. Particles

Large filtered particle samples were placed in a hot 5% HCl solution for a day to remove the particles from the Teflon grids. The particles were dissolved in aqua regia. For bulk samples, this solution was dried and the residue was dissolved in HNO_3 16 N. Residual solids were separated by centrifugation, dissolved in $\text{HF}-\text{HNO}_3-\text{HClO}_4$, dried and re-dissolved with HNO_3 16 N. The separation prevented the Ca^{2+} ions released in HCl and aqua regia from precipitating as CaF_2 . After complete dissolution of the residual solids, the two solutions were mixed back together. For some samples, the aqua regia leachate and the residual particles were analyzed separately in an attempt to separate the authigenic and lithogenic fractions. Trapped particles collected at DYFAMED were dissolved in 1 ml of aqua regia. The solution was dried and the residue was dissolved in $\text{HF}-\text{HNO}_3-\text{HClO}_4$, dried and dissolved in HNO_3 16 N. The filtered suspensions from the Alboran Sea were leached with 25% acetic acid to separate the authigenic Th from the lithogenic fraction. For all the particulate samples, after complete dissolution, ^{229}Th spike was added and the Th was purified with an anionic ion exchange column [6]. Typical blanks are $^{232}\text{Th} = 40 \pm 20$ pg (blank correction = 0–12%) and $^{230}\text{Th} = 0.6 \pm 0.4$ fg (blank correction = 0–33%), except for acetic acid leachates where blanks are $^{232}\text{Th} = 55 \pm 15$ pg (blank correction = 8–81%) and $^{230}\text{Th} = 1.3 \pm 1.3$ fg (blank correction = 100%).

2.3. Mass spectrometry

Purified Th was analyzed by TIMS on a Finnigan Mat 261 mass spectrometer equipped with a Spectromat ion counting system. Samples were loaded on single filaments with a colloidal graphite matrix [6]. All isotopes were measured by peak-switching on an ion counter. The abundance sensitivity at 2 mass unit was typically 0.7 ppm. This contribution was corrected by measuring the baseline on mass 229.5 and mass 230.5 and by subtracting the mean value from the signal measured on mass 230. For a sample with $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ as low as 4.5×10^{-6} (the least favorable case), there was a 16% correction and we estimate that

Table 1
Th isotope concentrations in seawater at the DYFAMED site

Depth (m)	Volume (l)	²³² Th (pg/kg)	²³⁰ Th (fg/kg)	²³⁰ Th/ ²³² Th ($\times 10^6$)	²³⁰ Th _{xs} (fg/kg)
Unfiltered samples					
20 A	11	285 ± 4	3.7 ± 0.1	13.0 ± 0.5	2.4 ± 0.2
200 A	11	249 ± 7			
200 B	11	247 ± 3	3.6 ± 0.1	14.7 ± 0.5	2.5 ± 0.1
500 A	10	377 ± 17	7.6 ± 1.3	20 ± 5	5.9 ± 1.4
1000 A1	5	221 ± 6	6.2 ± 0.2	28.1 ± 1.4	5.2 ± 0.3
1000 A2	6	209 ± 7	5.7 ± 0.2	27.3 ± 1.4	4.7 ± 0.3
1000 B	11	235 ± 5	5.9 ± 0.2	25.4 ± 1.2	4.9 ± 0.3
1500 A	11	171 ± 4	4.5 ± 0.1	26.7 ± 1.0	3.8 ± 0.1
2000 A	12	152 ± 4	6.0 ± 0.2	40.1 ± 1.4	5.4 ± 0.2
Filtered samples (< 0.2 μm)					
20 A	10	181 ± 4	2.5 ± 0.2	13.9 ± 1.1	1.7 ± 0.2
20 A	11	198 ± 3	2.2 ± 0.3	11.3 ± 1.4	1.3 ± 0.3
75 A	11	219 ± 4	2.0 ± 1.8	9.3 ± 8	1 ± 2
200 A	11	229 ± 4	3.4 ± 0.2	15.1 ± 0.7	2.4 ± 0.2
500 A	10	212 ± 4	4.4 ± 0.3	20.7 ± 1.5	3.4 ± 0.3
1000 A1	6	176 ± 4	5.0 ± 0.2	28.6 ± 1.5	4.2 ± 0.1
1000 A2	1	180 ± 23	5.1 ± 0.6	28.3 ± 5.0	4.3 ± 0.7
1000 A3	1	176 ± 21	4.5 ± 0.6	25.7 ± 4.5	3.7 ± 0.7
1500 A	10	174 ± 10	4.8 ± 0.3	27.8 ± 2.3	4.0 ± 0.3
2000 A	10	145 ± 10	3.9 ± 0.2	29.2 ± 2.5	3.6 ± 0.3
Ultrafiltered samples (< 1 kDa)					
20	9	106 ± 10	1.5 ± 0.4	14 ± 4	1.0 ± 0.4
200	7	84 ± 11	2.0 ± 0.5	24 ± 8	1.7 ± 0.5
1000	6	138 ± 10	2.6 ± 0.2	19 ± 3	2.0 ± 0.2

the non-linearity of the baseline introduced less than 4% of error (which is less than the statistical uncertainty for the samples with low ²³⁰Th/²³²Th ratios). For samples with higher ratios, this baseline contribution becomes very low. The agree-

ment between the measured ²³⁰Th/²³²Th ratio and the recommended value [11] of a Th standard indicates that the accuracy of the TIMS measurement is typically better than 2%.

Table 2
Th isotopes in large filtered particles (> 60 μm) collected at the DYFAMED site

Sample	Depth (m)	Filtered volume	²³² Th (pg/kg)	²³⁰ Th (fg/kg)	²³⁰ Th/ ²³² Th ($\times 10^6$)	²³⁰ Th (fg/kg)
DYF5 bulk	25	1566	2.36 ± 0.02	0.0145 ± 0.0012	6.2 ± 0.5	0.0042
DYF10 leachate	25	1195	2.12 ± 0.11	0.0110 ± 0.0022	5.2 ± 1.3	0.0015
DYF10 residue	25	1195	0.37 ± 0.004	0.0017 ± 0.0007	4.6 ± 1.9	0.00004
DYF3 bulk	990	761	8.53 ± 0.07	0.087 ± 0.004	10.3 ± 0.5	0.0490
DYF1 bulk	1000	667	9.71 ± 0.09	0.113 ± 0.009	11.7 ± 1.0	0.0696
DYF9 leachate	990	767	6.03 ± 0.05	0.0710 ± 0.0015	11.9 ± 0.3	0.0441
DYF9 residue	990	767	0.90 ± 0.00	0.0054 ± 0.0004	6.1 ± 0.5	0.0014
DYF7 leachate	1010	835	7.27 ± 0.03	0.080 ± 0.002	11.1 ± 0.4	0.0473
DYF7 residue	1010	835	0.95 ± 0.02	0.0063 ± 0.0008	6.7 ± 1.0	0.0021

Th present in soluble phases was separated from Th present in more refractory mineral by dissolution of the soluble phases in aqua regia. These dissolutions yielded a leachate and a residue. Th present in soluble phases was analyzed in the leachate whereas Th present in refractory phases was analyzed in the residue. For bulk analysis, the leachate and residue were mixed together prior to analysis (see text for details).

Table 3
Th isotope concentrations in the DYFAMED sediment trap time series

Date (1994)	Depth (m)	Mass flux (mg/m ² /day)	²³² Th (μg/g)	²³⁰ Th (pg/g)	²³⁰ Th/ ²³² Th (×10 ⁶)	²³⁰ Th _{xs} ^a (pg/g)	²³⁰ Th _{xs} flux (pg/m ² /yr)
25/01–09/02	200	101	15.1 ± 0.2	77 ± 6	5.1 ± 0.4	11	412
25/01–09/02	1000	106	10.4 ± 0.1				
24/02–11/03	200	149	8.6 ± 0.08	39 ± 3	4.6 ± 0.3	1.3	73
24/02–11/03	1000	363	10.8 ± 0.1	55 ± 3	5.1 ± 0.3	7.3	973
24/08–08/09	200	15	1.78 ± 0.02	10.6 ± 0.6	6.0 ± 0.3	2.9	15
24/08–08/09	1000	19	4.66 ± 0.02	35 ± 2	7.7 ± 0.3	15	103

^a Based on ²³⁰Th/²³²Th = 4.4 × 10⁻⁶ in the lithogenic material.

3. Results

²³⁰Th and ²³²Th concentrations in seawater and particle samples are given in Tables 1–4. Thorium concentrations are expressed in pg/kg for ²³²Th (1 pg/kg = 0.000246 dpm/10³ kg) and in fg/kg for ²³⁰Th (1 fg/kg = 0.0459 dpm/10³ kg) whereas all isotopic ratios are expressed in atoms/atoms. ²³⁰Th and ²³²Th profiles in seawater are shown in Fig. 2. At DYFAMED, ²³²Th concentrations range from 145 pg/kg to 229 pg/kg in filtered seawater and from 152 pg/kg to 377 pg/kg in unfiltered seawater. ²³⁰Th concentrations range from 2 fg/kg to 5.1 fg/kg in filtered seawater and from 3.6 fg/kg to 7.6 fg/kg in unfiltered seawater. Higher Th concentrations are found in the Alboran

and Ionian seas: ²³²Th concentrations in unfiltered seawater range from 321 pg/kg to 517 pg/kg and ²³⁰Th concentrations range from 6.3 fg/kg to 18.1 fg/kg. Replicates made on some filtered and unfiltered samples of different sizes demonstrate the good reproducibility of the results. The ²³²Th content of the Mediterranean samples is on the high side of the Atlantic values (22–349 pg/kg [12]) reflecting the strong local contribution of continental inputs. The ²³⁰Th content of the Mediterranean samples is equal or higher than the Atlantic values (2–9 fg/kg between 0 and 2000 m [12]) and significantly higher than in the Mauritania upwelling (0.5–2.4 fg/kg between 0 and 2000 m [13]). The ²³⁰Th/²³²Th ratios of seawater range from 9 × 10⁻⁶ to 40 × 10⁻⁶ at DY-

Table 4
Th isotope concentrations in the Alboran Sea and Ionian Sea

Depth (m)	Volume (l)	²³² Th (pg/kg)	²³⁰ Th (fg/kg)	²³⁰ Th/ ²³² Th (×10 ⁶)	²³⁰ Th _{xs} (fg/kg)
<i>Alboran Sea</i>					
Unfiltered seawater					
45	5	321 ± 26	6.5 ± 0.9	22.7 ± 1.5	5.0 ± 1
200	5	469 ± 26	12.6 ± 1	27 ± 2.6	10.5 ± 1
1000	5	517 ± 16	18.1 ± 2.2	35.3 ± 4.4	15.8 ± 2.3
Filtered particles (> 0.6 μm): labile fraction					
45	30	0.6 ± 0.8	bdl		
200	80	4.5 ± 0.4	bdl		
1000	200	2.0 ± 0.2	bdl		
Filtered particles (> 0.6 μm): refractory fraction					
45	30	81 ± 3	0.80 ± 0.15	9.9 ± 2	0.44 ± 0.15
200	80	134 ± 2	0.68 ± 0.15	5.1 ± 1	0.09 ± 0.15
1000	200	140 ± 3	0.95 ± 0.08	6.8 ± 1	0.33 ± 0.09
<i>Ionian Sea</i>					
Unfiltered sample					
600	1.5	439 ± 16	6.3 ± 0.5	14.5 ± 1.6	4.4 ± 0.5

bdl: below detection limit.

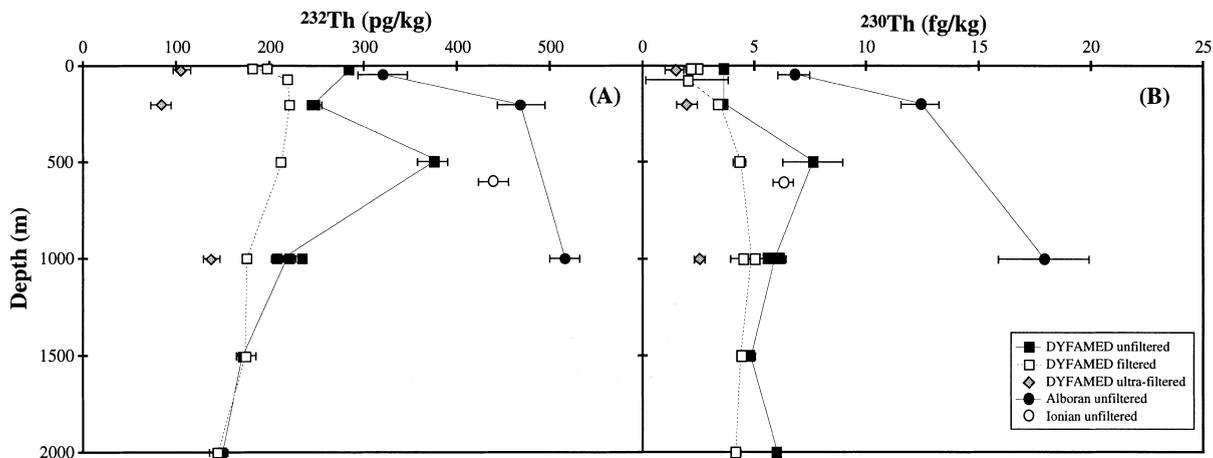


Fig. 2. Thorium isotope concentration profiles in water samples. (A) ^{232}Th profile in pg/kg. (B) ^{230}Th profile in fg/kg.

FAMED, from 23×10^{-6} to 35×10^{-6} in the Alboran Sea and a value of 14.5×10^{-6} was measured in the Ionian Sea.

In the ocean, most ^{230}Th is derived from the radioactive decay of ^{234}U in seawater. However, when lithogenic inputs are high, the lithogenic ^{230}Th contribution cannot be neglected. The ^{230}Th produced by the in situ decay of ^{234}U in seawater ($^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$) is calculated by subtracting the lithogenic ^{230}Th component to the total ^{230}Th :

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

with $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_{\text{litho}} = 4.4 \times 10^{-6}$ based on a mean $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U} = 3.8$ (atom/atom) of the continental crust [14] and on the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio of lithogenic-rich particulate matter collected in the Ligurian Sea [15]. Hence, around 35% of the total ^{230}Th has a lithogenic origin and only 65% is produced in situ in the 20 m seawater samples of DYFAMED (Table 1). The $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ content in seawater is larger in the Alboran Sea than at DYFAMED indicating differences in the transport of Th between the two sites.

In the DYFAMED ultrafiltered samples, 36–78% of the ^{232}Th and 47–77% of the $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ present in the filtered samples are still present in the <1 kDa fraction. We cannot rule out that some truly dissolved Th was lost by adsorption

on colloids or on the container walls during the month of storage or on the ultrafiltration membrane [16]. However, our results are consistent with the fraction of ^{234}Th passing through 1 kDa membranes (25–89%) for experiments that do not involve long storage before ultrafiltration [17]. Even if adsorption occurred, it did not modify the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio of the truly dissolved Th since both isotopes should be adsorbed at the same rate (isotopes of a heavy element have the same chemical behavior in solution) and it is legitimate to compare the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratios of the filtered and ultrafiltered solutions. Therefore, a key result is that the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratios of these solutions are not very significantly different.

Direct analysis of small filtered particles from the Alboran Sea indicates that 25–33% of the ^{232}Th in the water column is associated with small filtered particles. Most particulate Th is not soluble in acetic acid indicating a refractory nature. The $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio is lower in these particles than in the surrounding water. At DYFAMED, the ^{232}Th content (0–165 pg/kg or 0–43% of ^{232}Th in seawater) and the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio (15 ± 5) of small particles can be estimated by comparing filtered and unfiltered samples. Large uncertainties on the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratios are due to small differences between the filtered and unfiltered water concentrations. At DYFAMED, filtered large particles contain less than 5% of the Th in seawater. The $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio of filtered large par-

ticles is significantly lower than the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio of seawater. Aqua regia was used in an attempt to separate authigenic Th from silicate-bounded Th more efficiently than with acetic acid leaching. As expected, the refractory Th has a low $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio but the leachate may contain some lithogenic Th.

The ^{232}Th content of trapped particles ($\mu\text{g Th/g}$ trapped particles) ranges from 1.8 to 15 $\mu\text{g/g}$ (Table 4). For a given period, the $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ flux increases with depth as expected for this in situ-produced particle-reactive long-lived isotope. More surprisingly, the ^{232}Th flux increases with depth in spring and summer, whereas a constant flux would have been expected for a lithogenic tracer. The significant increase of the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio with depth indicates that some seawater-derived Th was added to the particles during their settling.

4. Discussion

4.1. The role of water circulation in the transport of ^{230}Th

At the Gibraltar Strait, Atlantic surface water enters the Alboran Sea and flows in the western Mediterranean Sea as Modified Atlantic Water (MAW) where it follows a cyclonic path that produces the Liguro-Provençal current along the Riviera [18]. MAW occupies the upper 150 m of the water column. Some surface water flows through the Sicily strait in the Eastern basin. Levantine Intermediate Water (LIW) enters the western basin through the Sicily Strait [19]. At the DYFAMED site, LIW is found around 500 m. It follows a cyclonic path and leaves eventually the Western basin for the Alboran Sea and the Gibraltar Strait. The North Western Mediterra-

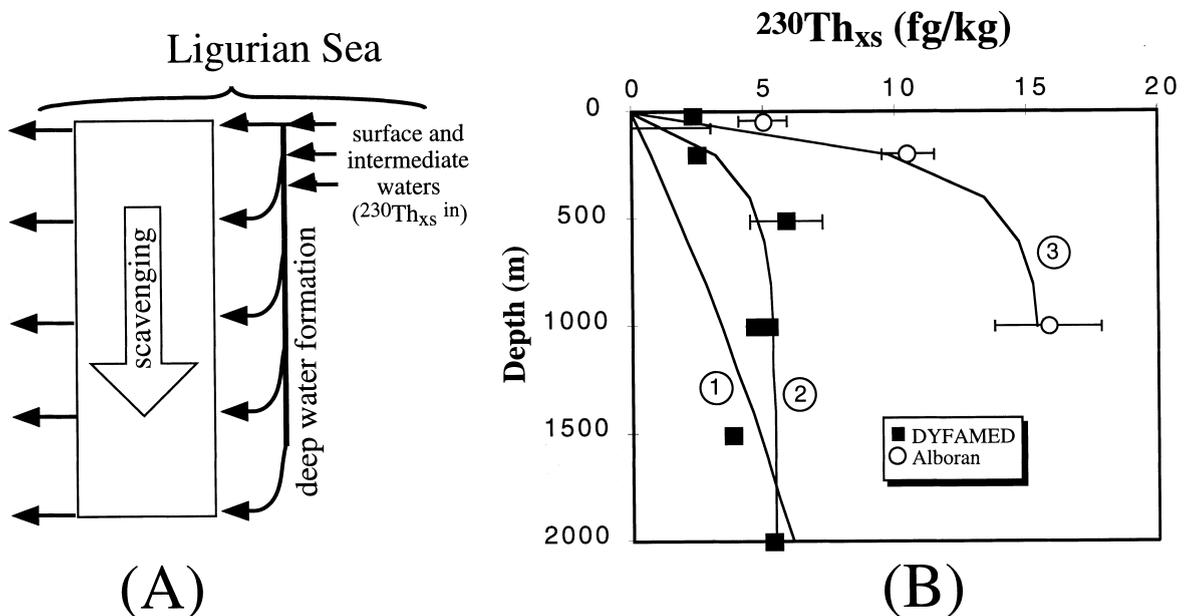


Fig. 3. Principle and result of the advection–scavenging model. (A) Schematic representation of the model: Th is carried by the reversible scavenging on particles and by lateral advection of water. A mixture of surface and intermediate waters is introduced uniformly throughout the water column and this flow is balanced by the lateral removal of seawater at the same rate. (B) Measured and modeled total $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ profiles. DYFAMED: filled squares: $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ measured in unfiltered samples. Curve 1: $\tau_w = 4.5$ yr and $\tau_s = 20$ yr. Curve 2: $\tau_w = 20$ yr and $\tau_s = 4.5$ yr. Alboran Sea: open circles: $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ measured in unfiltered samples. Curve 3: $\tau_w = 20$ yr and $\tau_s = 50$ yr.

nean Deep Waters (NWMDW) are formed during winter in the Gulf of Lyon and in the Ligurian Sea where dense waters can reach the seafloor [20,21]. They are found below the LIW and down to the seafloor. They also follow a cyclonic path. Some deep waters are uplifted in the Alboran Sea and they flow in the Atlantic Ocean through the Gibraltar Strait [22].

The transport of ^{230}Th is often modeled by considering a system at steady state where the in situ production is balanced by a reversible scavenging on settling particles and where water mass transport can be neglected [6,9,23]. In this case, a linear increase of dissolved and particulate ^{230}Th with depth is expected and often observed. The $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ profiles in the Alboran Sea and at DYFAMED are not linear and they have different Th levels. Since the production rate of ^{230}Th by in situ radioactive decay of ^{234}U is almost constant in seawater, it reflects differences in scavenging and transport of Th. The ventilation of the water column produces ^{230}Th profiles with constant concentrations at depth when the renewal time of the water (τ_w) is short compared to the ^{230}Th residence time with respect to scavenging for the entire water column (τ_s) [24]. We apply a conceptual model derived from [24] to the ventilation of the western basin. We assume that (Fig. 3A):

- Th is carried throughout the water column by reversible scavenging on particles at a rate τ_s^{-1} .
- the water column is renewed at all depths by surface and intermediate waters introduced uniformly at a rate τ_w^{-1} and that this flow is balanced by the lateral removal of seawater at the same rate. We consider that the $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentration of the inflowing water is $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}^{\text{in}} = 2.5 \text{ fg/kg}$ (corresponding to the 20–200 m values at DYFAMED).

The transport equation is:

$$\frac{d^{230}\text{Th}_{\text{xs}}}{dt} = -\frac{h}{2\tau_s} \frac{d^{230}\text{Th}_{\text{xs}}}{dz} - \frac{1}{\tau_w} ({}^{230}\text{Th}_{\text{xs}}^{\text{in}} - {}^{230}\text{Th}_{\text{xs}}) + P \quad (2)$$

where h is the water column depth and P ($= 0.65 \text{ fg/kg}$) is the in situ production rate. Assuming a steady state ($d^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/dt = 0$), the evolution of the $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentrations with depth (z) is given by:

$${}^{230}\text{Th}_{\text{xs}} = ({}^{230}\text{Th}_{\text{xs}}^{\text{in}} + P\tau_w) \times \left(1 - \exp\left(-\frac{2\tau_s z}{\tau_w h}\right) \right) \quad (3)$$

At DYFAMED, a reasonable fit of the data is obtained with $\tau_w = 4.5 \text{ yr}$ and $\tau_s = 20 \text{ yr}$ (Fig. 3B). It is not possible to adjust properly the model to the data with $\tau_w = 20 \text{ yr}$ and $\tau_s = 4.5 \text{ yr}$, because it yields a quasi-linear profile (scavenging is much faster than ventilation). The deep water renewal time of 4.5 yr is short compared to water residence time in the Algero–Provençal basin. The τ_w value estimated at DYFAMED may not be representative of the whole basin because DYFAMED is close to or even within the zone of deep water formation (deep waters are formed through small chimneys that are difficult to observe and deep waters formed elsewhere in the Ligurian Sea may feed the DYFAMED area through lateral transport). Similarly, a short renewal time (11 yr) of the Deep Western basin based on tritium data in the Gulf of Lyon was explained by the efficient ventilation in this area [25].

On the contrary, the Alboran Sea receives intermediate and deep waters just before they flow out of the Algero–Provençal basin. The high $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ concentrations found in the Alboran Sea (Fig. 3B) reflect larger values of τ_w ($\tau_w = 20 \text{ yr}$) and τ_s ($\tau_s = 50 \text{ yr}$). This value of τ_w agrees with the estimated residence time of deep water in the Algero–Provençal basin but is much larger than the water residence time in the Alboran sea itself based on salt and heat budget ($\tau_w \sim 0.5 \text{ yr}$ [19]). Therefore, the ^{230}Th concentrations in the Alboran Sea reflect the scavenging history experienced by NWMDW and LIW before their arrival in the Alboran Sea and the mixing between MAW, LIW and NWMDW.

The $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ content of the deep water is controlled by the ventilation rate rather than by scavenging ($\tau_w^{-1} \gg \tau_s^{-1}$). Therefore a change in τ_w over

several years should have an impact on the $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ content of the deep water. It suggests that $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ can be used as a tracer of the deep water formation rate.

4.2. The cycling of dissolved and colloidal Thorium

In marine environments, truly dissolved Th is rapidly adsorbed on colloidal particles [26]. The long residence time of Th in seawater reflects the residence time of these colloids with respect to aggregation on larger particles [27]. ^{234}Th has been extensively used to study the fate of colloidal matter [17]. ^{230}Th and ^{232}Th are used here to gain further insight in the colloid thorium dynamics. The $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratios of the < 1 kDa fraction are close to the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratios of filtered sam-

ples (although the agreement is not very good at 1000 m, possibly due to a slight contamination). It is remarkable that the in situ-produced ^{230}Th is not strongly enriched in the < 1 kDa fraction compared to the lithogenic ^{232}Th . Therefore the colloidal material does not seem strongly enriched in lithogenic material and an equilibrium must exist between truly dissolved and colloidal Th to ensure this similarity of $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio. An upper limit to the time required to establish this equilibrium is given by sum of the colloid residence time (5–50 days) and of the sample storage (1 month). Scavenging rates of truly dissolved Th derived from irreversible scavenging models may be underestimated because this equilibrium is not taken into account [17].

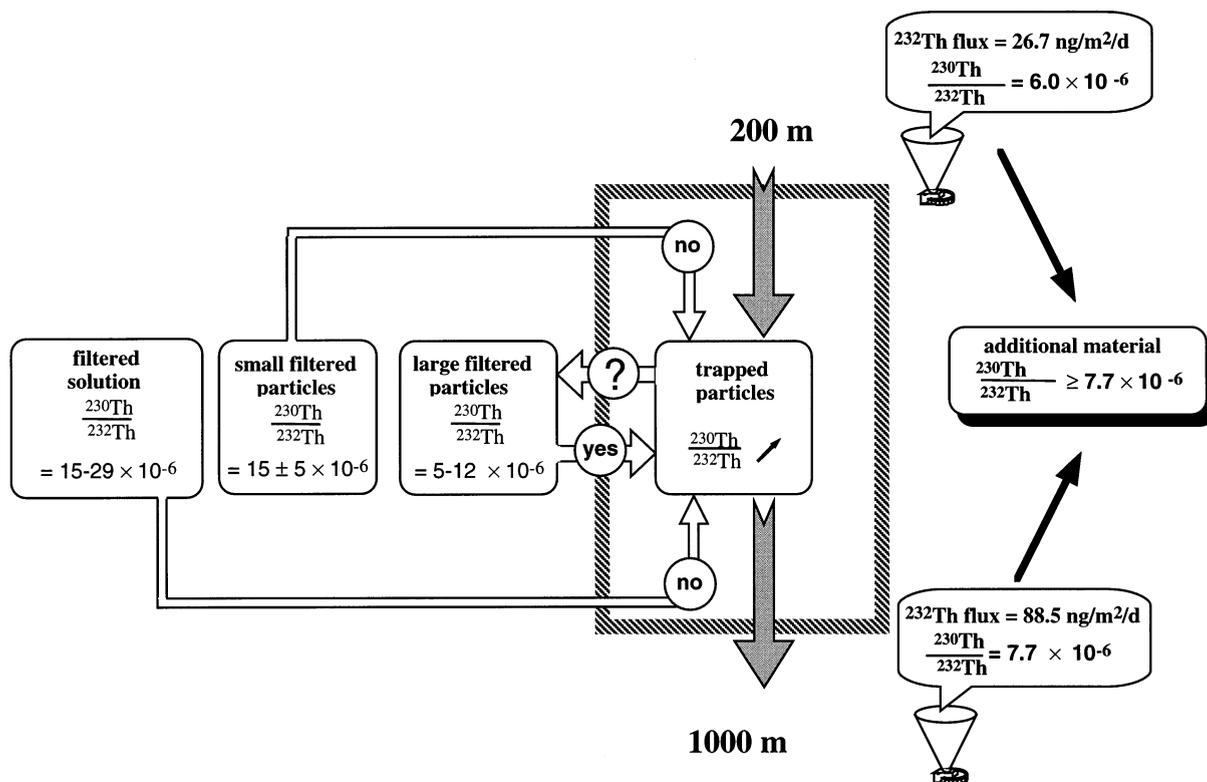


Fig. 4. Schematic evolution of the vertical Th flux between 200 m and 1000 m. The increase of ^{232}Th flux and the shift of $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio in the sediment trap between 200 m and 1000 m require an addition of thorium with an average isotopic ratio of $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = (8.2 \pm 0.8) \times 10^{-6}$. Among the possible sources, the reservoir of the filtered large particles is the only one that fulfils Th and Pb isotope conditions.

4.3. Evolution of the particulate matter flux at DYFAMED

When the particulate matter falls through the water column, it experiences changes through processes such as aggregation or disaggregation. Understanding these changes is important for the present carbon budget as well as for many paleoproxy calibrations. Here, we use the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio to evaluate the influence of aggregation on the evolution of the particle flux. We focus on the August/September period for which we have seawater, filtered and trapped particle data (Fig. 4). The increase of the mass flux with depth does not reflect only aggregation–disaggregation because the mass flux is also modified by organic matter mineralization. Because there is little particulate Th dissolution [15], the increase of Th flux represents the net effect between aggregation, disaggregation and adsorption of dissolved Th. We call ϕ the fraction of ^{232}Th in the material trapped at 1000 m that was aggregated between 200 and 1000 m. If no disaggregation occurred, $\phi = (F_{1000\text{m}}^{232} - F_{200\text{m}}^{232})/F_{1000\text{m}}^{232} = 70\%$ and if the particles sinking from 200 m were fully disaggregated before reaching 1000 m, $\phi = 100\%$. The $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio of trapped particles changed from 6.0×10^{-6} at 200 m to 7.7×10^{-6} at 1000 m indicating that Th with $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = 7.7 \times 10^{-6}$ was added to trapped particles. We consider that Th in the 1000 m trapped particles is a mixture of Th from the 200 m trapped particles and from an additional reservoir (seawater, small particles or filtered large particles, Fig. 4). If θ and $(1-\theta)$ are the ^{232}Th fractions from the additional reservoir and from the 200 m trapped particles in the mixture, θ is determined independently of the flux data by:

$$\theta = \frac{\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}}\right)_M - \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}}\right)_B}{\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}}\right)_A - \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}}\right)_B} \quad (4)$$

The fractions of additional Th are $\theta_{\text{seawater}} = 7\text{--}19\%$, $\theta_{\text{SFP}} = 12\text{--}100\%$ and $\theta_{\text{LFP}} = 28\text{--}100\%$ if the additional Th was provided by seawater, small or filtered large particles respectively. By compar-

ing θ and ϕ , it appears that the direct adsorption of dissolved Th cannot satisfy both isotopic and flux balances. On the other hand, both small and filtered large particles can satisfy these balances. Pb isotope data obtained on the same sediment trap samples argue against an extensive aggregation of small filtered particles on the settling particles at this site and during this particular time series [28]. Therefore, only filtered large particles can represent the additional source of material to the trapped particles. It appears that filtered large particles, that are rarely sampled or considered in particle transport models, play a key role in the evolution of the trapped flux. The apparent settling velocity of filtered large particles due to aggregation on trapped particles is $^{232}\text{Th}_{\text{LFP}}/F_{\text{aggr}}^{232} = 8\text{--}80$ m/day where $^{232}\text{Th}_{\text{LFP}}$ is the average concentration in seawater of ^{232}Th associated to filtered large particles and F_{aggr}^{232} is the flux of ^{232}Th aggregated onto trapped particles between 200 m and 1000 m. This is significantly larger than the settling speed of small particles $v = h/(2 \times \tau_s \times 0.2) = 0.7$ m/day that can be derived from the ventilation/scavenging model considering that 20% of ^{230}Th is carried by small particles.

To evaluate ϕ , we assumed that both traps had the same collection efficiency. Low trapping efficiencies are often observed for shallow traps [29,30] and the increase of the ^{232}Th flux between 200 and 1000 m could reflect a low trapping efficiency of the 200 m trap. However, during the August period, the currents measured at 200 and 1000 m are < 2 cm/s (J.-C. Miquel, personal communication) whereas low trapping efficiencies are observed mostly for higher current speed [31,32].

Finally, it must be noted that ^{232}Th fluxes increasing with depth in the Atlantic Ocean are attributed to the lateral transport of particulate matter from the continental margin rather than to trapping efficiency problems [33]. Similarly, material transported from the slope could contribute to the material aggregated on trapped particles at DYFAMED. It would have strong implications for the particulate flux study at DYFAMED (in particular for particulate organic carbon), because only vertical particulate transport is considered usually at this station.

Table 5
Thorium fluxes to the western Mediterranean Sea

	Water flux (10 ⁶ kg/s)	²³² Th (pg/kg)	²³⁰ Th (fg/kg)	Particle flux (10 ⁶ g/s)	²³² Th (μg/g)	²³⁰ Th (pg/g)	²³² Th flux (g/s)	²³⁰ Th flux (10 ⁻⁶ g/s)
Gibraltar Strait	1110	45	2				0.049	2.2
Sicily Strait	1242	439	6.3				0.52	7.5
Rivers (dissolved)	3.3	100	0.5				0.0003	0.0015
Rivers (particulate)				1.5	10	44	15	67
Aerosols				0.38	10	44	3.8	17
In situ production								29
Dissolved from particles ^a							0.9 ± 0.3	4.0 ± 1.5

^a See text for calculation. Water and particulate matter fluxes are taken from [19,35]. ²³⁰Th and ²³²Th data are from [12,14,36] and from this work for the LIW flowing from the eastern basin. ²³⁰Th concentrations of riverine and eolian material based on a ratio ²³⁰Th/²³²Th = 4.4 × 10⁻⁶ [14]. In situ production of ²³⁰Th (= 3.25 dpm/l = 0.65 fg/l/yr) is estimated from ²³⁴U concentration in Mediterranean waters [37] and the volume of the western Mediterranean Sea (1.42 × 10⁶ km³).

4.4. Dissolution of lithogenic particulate inputs in the western Mediterranean Sea

The natural sources and the dissolution extent of lithogenic matter and the resulting fluxes of refractory elements to the Mediterranean Sea or to the ocean are poorly constrained [34]. Here, we present an original method to evaluate the flux of ²³²Th in seawater by dissolution of lithogenic material. The average ²³⁰Th/²³²Th ratio of the western basin is the result of the external fluxes of ²³⁰Th and ²³²Th and of the in situ production of ²³⁰Th (Table 5). Eolian and riverine particulate matter provides the largest Th fluxes but only a small fraction of this particulate Th is dissolved in seawater. The riverine flux of particulate Th given in Table 5 corresponds to the total load of the rivers, but only 10% of this load reaches the open sea, the remaining 90% being trapped on margins [35]. It is not known if this sequestered material contributes to the budget of dissolved Th. The main flux of dissolved ²³⁰Th is due to in situ production so that it is precisely known and the flux of dissolved ²³²Th can be precisely determined by calibration with the ²³⁰Th flux. At steady state, the mean ²³⁰Th/²³²Th ratio of the western basin is:

where F_G , F_S and F_{rd} are the water fluxes from the Gibraltar Strait, the Sicily Strait and the rivers; F_{eol} and F_{rp} are the flux of eolian and riverine particles; Th_G , Th_S and Th_{rd} are the concentrations in the Atlantic, Levantine Intermediate and river waters; Th_{litho} is the Th concentration in the lithogenic material; A is the fraction of riverine particles that interact with seawater; D is the fraction of Th dissolution from the particles (we assume that it is the same for riverine and eolian inputs) and P_T is the total ²³⁰Th in situ production in the basin.

The average ²³⁰Th/²³²Th ratio is 24 × 10⁻⁶ at DYFAMED and 35 × 10⁻⁶ in the Alboran Sea deep water. We consider that 24 × 10⁻⁶ < (²³⁰Th/²³²Th)_{western med} < 35 × 10⁻⁶. From Eq. 5, we obtain the flux of ²³²Th dissolved from particles: $(F_{eol} + AF_{rp}) \times Th_{litho} \times D = 0.92 \pm 0.33$ g/s. It represents 23% of the eolian flux and 6% of the riverine particle flux, but it is the main dissolved ²³²Th flux. This flux is determined independently of the eolian and riverine particulate Th fluxes and of the extent of particle dissolution: the accuracy of this value is limited by our knowledge of the (²³⁰Th/²³²Th)_{western med} ratio and of the Sicily strait ²³²Th flux (which is of similar magnitude). If $A = 10\%$ (all atmospheric and only 10%

$$\left(\frac{{}^{230}\text{Th}}{{}^{232}\text{Th}}\right)_{\text{W.B.}} = \frac{P_T + F_G {}^{230}\text{Th}_G + F_S {}^{230}\text{Th}_S + F_{rd} {}^{230}\text{Th}_{rd} + (F_{eol} + AF_{rp}) {}^{230}\text{Th}_{litho} D}{F_G {}^{232}\text{Th}_G + F_S {}^{232}\text{Th}_S + F_{rd} {}^{232}\text{Th}_{rd} + (F_{eol} + AF_{rp}) {}^{232}\text{Th}_{litho} D} \quad (5)$$

of riverine inputs interact with seawater), we deduce that $D = 11\text{--}23\%$ (a large dissolution extent is required) whereas if $A = 100\%$ (all atmospheric and riverine inputs interact with seawater), $D = 3\text{--}5\%$ (a smaller dissolution extent is required). Experimental dissolution of lithogenic-rich marine particle suggests that $D = 2\%$ [15]. The percentage of Th from the eolian dusts that is dissolved when it enters seawater is not known, but it is less than 10% for Al [38] and less than 2% for rare earth elements [39]. Thorium being more refractory than Al and rare earth elements, it seems that dissolution of particulate Th is limited. Therefore, we consider that dissolution of a small fraction of all the riverine particulate load (including particles sequestered in margins) is required to explain the $^{230}\text{Th}\text{--}^{232}\text{Th}$ budget of the western Mediterranean sea. While the transport of particulate lithogenic material is viewed as mainly one-dimensional at DYFAMED, the budgets of dissolved refractory elements require to take lateral advection into account. This conclusion probably holds for other refractory elements and the Mediterranean budgets of elements such as Fe, Nd and Mn require revision [34,40,41]. This Th budget emphasizes that at the ocean scale, the inputs of refractory elements may not be controlled only by eolian fluxes as previously proposed [42] but that lateral transport from margins must be taken into account.

5. Conclusion

We report the first extensive ^{230}Th and ^{232}Th data set measured on size-fractionated seawater and marine particle samples from the western Mediterranean Sea. The $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio provides information that are not accessible to concentrations or single isotope measurements when mixing processes (reversible scavenging on colloids, aggregation–disaggregation, etc.) are involved. The Th particulate flux evolution requires to take into account the aggregation of filtered large particles that are rarely sampled or considered in the models of particle dynamics. The $^{230}\text{Th}\text{--}^{232}\text{Th}$ budget of the western Mediterranean Sea suggests that the external fluxes of refractory

elements (Th, Fe, Nd and Mn) are dominated by the dissolution of the continental particles stored in margins and not only by eolian input as usually assumed. It stresses that at the ocean scale, the inputs of refractory elements are not controlled by eolian fluxes only but that inputs from shelves must be considered. This is of particular importance in the ongoing debate concerning the respective role of eolian and advective inputs of Fe in the limitation of the present and past ocean productivity [43–45].

Acknowledgements

We are grateful to J.C. Marty for his support to our project at the DYFAMED station. We thank the captain and the crew of the R.V. *Professeur Georges Petit* for their assistance and hospitality during the cruise. We thank B. Dupré and J. Viers for sharing their expertise on ultrafiltration systems, R. Arraes-Mescoff and K. Tachikawa for providing already-dissolved aliquots particulate samples, J.-C. Miquel for the current-meter data, C. Jeandel, C. Bournot-Marec, M. Benkiram, O. Radakovitch and R. Sempéré for their help during the sampling and P. Brunet for maintaining the mass spectrometer in good shape. We are grateful to C. Jeandel for her constant support and her constructive criticisms. The manuscript benefited of the constructive comments from B. Hamelin, G. Henderson and an anonymous reviewer. This work was supported by the DYFAMED (PROOF/INSU) operation and by the European Program MATER. [AH]

References

- [1] J.C. Miquel, P. Buat-Ménard, S.W. Fowler, J. LaRosa, Dynamics of the downward flux of particles and carbon in the open northwestern Mediterranean Sea, *Deep-Sea Res.* 41 (1994) 243–261.
- [2] S.W. Fowler, P. Buat-Ménard, Y. Yokohama, S. Ballestra, E. Holm, H.V. VanNguyen, Rapid removal of Chernobyl fallout from Mediterranean surface waters by biological activity, *Nature* 329 (1987) 56–58.
- [3] P. Buat-Ménard, J. Davies, E. Remoudaki, J.C. Miquel, G. Bergametti, C.E. Lambert, U. Ezat, C. Quétel, J. LaRosa, S.W. Fowler, Non steady state removal of atmo-

- spheric particles from Mediterranean surface waters, *Nature* 340 (1989) 131–134.
- [4] D.P. Ruiz-Pino, C.E. Lambert, C. Jeandel, P. Buat-Ménard, Modelling the biogenic transport of atmospheric particles in the Mediterranean Sea, *Global Planet. Change* 3 (1990) 47–65.
- [5] S. Schmidt, P. Nival, J.-L. Reyss, M. Baker, P. Buat-Ménard, Relation between ^{234}Th scavenging and zooplankton biomass in Mediterranean surface waters, *Oceanol. Acta* 15 (1992) 227–231.
- [6] M. Roy-Barman, J.H. Chen, G.J. Wasserburg, ^{230}Th - ^{232}Th systematics in the Central Pacific Ocean: the sources and the fates of thorium, *Earth Planet. Sci. Lett.* 139 (1996) 351–363.
- [7] A.J. Spivack, J.H. Chen, G.J. Wasserburg, Neodymium and thorium in the Mediterranean, *EOS* 67 (1986) 1066.
- [8] C.J. Beets, G.J. Wasserburg, J.H. Chen, G.J. De Lange, Depleted ^{238}U and excess ^{234}U and ^{230}Th : enhanced disequilibrium of U-series isotopes in hypersaline mediterranean brines, in: M.A. Lanphere, G.R. Dalrymple, B.D. Turrin (Eds.), *ICOG 8*, U.S. Geological Survey Circular 1107 25, 1994.
- [9] M.P. Bacon, R.F. Anderson, Distribution of thorium isotopes between dissolved and particulate forms in the deep-sea, *J. Geophys. Res.* 87 (1982) 2045–2056.
- [10] H. Grout, R. Sempéré, A. Thill, A. Calafat, L. Prieur, M. Canals, Morphological and chemical variability of colloids in the Almeria-Oran Front in the eastern Alboran Sea (SW Mediterranean Sea): evidence by means of analytical electron microscopy, *Limnol. Oceanogr.* 46 (2001) 1347–1357.
- [11] J.L. Banner, G.J. Wasserburg, J.H. Chen, C.H. Moore, ^{234}U - ^{238}U - ^{230}Th - ^{232}Th systematics in saline groundwaters from central Missouri, *Earth Planet. Sci. Lett.* 101 (1990) 296–312.
- [12] S. Volger, J. Scholten, M. Rutgers van der Loeff, A. Mangini, ^{230}Th in eastern North Atlantic: the importance of water ventilation in the balance of ^{230}Th , *Earth Planet. Sci. Lett.* 156 (1998) 47–61.
- [13] A. Mangini, R.M. Key, A ^{230}Th profile in the Atlantic Ocean, *Earth Planet. Sci. Lett.* 62 (1983) 377–384.
- [14] P.S. Andersson, G.J. Wasserburg, J.H. Chen, D.A. Papanastassiou, J. Ingri, ^{238}U - ^{234}U and ^{232}Th - ^{230}Th in the Baltic sea and in river water, *Earth Planet. Sci. Lett.* 130 (1995) 217–234.
- [15] R. Arraes-Mescoff, L. Coppola, M. Roy-Barman, M. Souhaut, K. Tachikawa, C. Jeandel, R. Sempéré, C. Yoro, The behavior of Al, Mn, Ba, Sr, REE and Th isotopes during in vitro bacterial degradation of large marine particles, *Mar. Chem.* 73 (2001) 1–19.
- [16] M. Dai, K.O. Buesseler, P. Ripple, J. Andrews, R.A. Belastock, O. Gustafsson, S.B. Moran, Evaluation of 2 cross-flow ultrafiltration membranes for isolating marine organic colloids, *Mar. Chem.* 62 (1998) 117–136.
- [17] L. Guo, P.H. Santchi, Composition and cycling of colloids in marine environments, *Rev. Geophys.* 35 (1997) 17–40.
- [18] C. Millot, Circulation in the Western Mediterranean Sea, *J. Mar. Syst.* 20 (1999) 432–442.
- [19] J.P. Béthoux, B. Gentili, The Mediterranean Sea, coastal and deep-sea signatures of environmental changes, *J. Mar. Syst.* 20 (1999) 383–394.
- [20] J.-P. Béthoux, Mean water fluxes across sections in the Mediterranean Sea, evaluated on the basis of water and salt budgets and of observed salinities, *Oceanol. Acta* 3 (1980) 79–88.
- [21] G.P. Gasparini, G. Zodiatis, M. Astraldi, C. Galli, S. Sparnocchia, Winter Intermediate water lenses in the Ligurian Sea, *J. Mar. Syst.* 20 (1999) 319–332.
- [22] T.H. Kinder, G. Parrilla, Yes. Some of the Mediterranean outflow does come from great depth, *J. Geophys. Res.* 92 (C3) (1987) 2901–2906.
- [23] Y. Nozaki, Y. Horibe, H. Tsubota, The water column distribution of thorium isotopes in the western North Pacific, *Earth Planet. Sci. Lett.* 54 (1981) 203–216.
- [24] M.M. Rutgers van der Loeff, G.W. Berger, Scavenging of ^{230}Th and ^{231}Pa near the Antarctic Polar Front in the South Atlantic, *Deep-Sea Res.* 40 (1993) 339–357.
- [25] C. Andrié, L. Merlivat, Tritium in the western Mediterranean Sea during the Phycemed cruise, *Deep-Sea Res.* 35 (1988) 247–267.
- [26] S.E.H. Niven, P.E. Kepkay, J.B.C. Bugden, The role of TEP in ^{234}Th dynamics during a coastal diatom bloom, *Radioprotection* 32 (1996) 213–218.
- [27] B.D. Honeyman, P.H. Santchi, A brownian-pumping model for oceanic trace metal scavenging: evidence from Th isotopes, *J. Mar. Res.* 47 (1989) 951–992.
- [28] L.Y. Alleman, B. Hamelin, A.J. Véron, J.C. Miquel, S. Heussner, Lead sources and transfer in the coastal Mediterranean evidence for stable lead isotopes in marine particles, *Deep-Sea Res.* 47 (2000) 2257–2279.
- [29] K.O. Buesseler, Do upper-ocean sediment traps provide an accurate record of particle flux?, *Nature* 353 (1991) 420–423.
- [30] K.O. Buesseler, M.P. Bacon, J.K. Cochran, H.D. Livingston, Carbon and nitrogen export during the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment estimated from ^{234}Th - ^{238}U disequilibria, *Deep-Sea Res.* 39 (1992) 1115–1137.
- [31] W.D. Gardner, Sediment trap dynamics and calibration: a laboratory evaluation, *J. Mar. Res.* 38 (1980) 17–39.
- [32] E.T. Baker, H.B. Milburn, D.A. Tennant, Field assessment of sediment trap efficiency under varying flow conditions, *J. Mar. Res.* 46 (1988) 573–592.
- [33] P.G. Brewer, Y. Nozaki, D.W. Spencer, A.P. Fleer, Sediment trap experiment in the deep North Atlantic: isotopic and elemental fluxes, *J. Mar. Res.* 38 (1980) 703–728.
- [34] C. Guieu, R. Chester, M. Nimmo, J.-M. Martin, S. Guerzoni, E. Nicolas, J. Mateu, S. Keyse, Atmospheric input of dissolved and particulate metals the northwestern Mediterranean, *Deep-Sea Res.* 44 (1997) 655–674.
- [35] J.M. Martin, F. Elbaz-Poulichet, C. Guieu, M.D. Loye-Pilot, G. Han, River versus atmospheric input of material

- to the Mediterranean Sea: an overview, *Mar. Chem.* 28 (1989) 159–182.
- [36] S.R. Taylor, S.M. McLennan, *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*, Blackwell, Oxford, 1985, 312 pp.
- [37] S. Schmidt, J.-L. Reyss, Concentrations en uranium des eaux méditerranéennes de salinités élevées, *C. R. Acad. Sci.* 312 (1991) 479–484.
- [38] H.B. Maring, R.A. Duce, The impact of atmospheric aerosols on trace metal geochemistry in open ocean surface seawater, 1. Aluminium, *Earth Planet. Sci. Lett.* 84 (1987) 381–392.
- [39] M.J. Greaves, P.J. Statham, H. Elderfield, Rare earth element mobilization from marine atmospheric dust into seawater, *Mar. Chem.* 46 (1994) 255–260.
- [40] F. Henry, C. Jeandel, J.-F. Minster, Particulate and dissolved Nd in the Western Mediterranean Sea: sources, fates and budget, *Mar. Chem.* 45 (1994) 283–305.
- [41] G. Sarthou, C. Jeandel, Seasonal variations of iron concentrations in the Ligurian Sea and iron budget in the western Mediterranean Sea, *Mar. Chem.* 74 (2000) 115–129.
- [42] C.-A. Huh, W.S. Moore, D.C. Kadko, Oceanic ^{232}Th : A reconnaissance and implications of global distribution from manganese nodules, *Geochim. Cosmochim. Acta* 53 (1989) 1357–1366.
- [43] K.S. Johnson, M.R. Gordon, K.H. Coale, What controls dissolved iron in the world ocean?, *Mar. Chem.* 57 (1997) 137–161.
- [44] E. Boyle, What controls dissolved iron in the world ocean? A comment, *Mar. Chem.* 57 (1997) 163–167.
- [45] G.W.I. Luther, J. Wu, What controls dissolved iron in the world ocean? A comment, *Mar. Chem.* 57 (1997) 173–179.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était, à partir des isotopes du thorium, de quantifier les processus associés au transport de particules marines dans trois bassins océaniques distincts. Ce travail a permis d'améliorer la compréhension des interactions entre le thorium et la matière particulaire dans le but d'étudier le devenir du flux vertical de matière et les échanges entre les réservoirs « dissous » et « particulaire ». Ces processus sont parmi les facteurs clefs de la « pompe » biologique du carbone océanique.

Pour quantifier la production exportée depuis la surface nous avons utilisé le ^{234}Th en mer de Barents et dans l'océan Austral. Dans un premier temps, cela nous a permis de mettre en évidence la nécessité de calibrer les pièges à particules à partir des mesures de flux de ^{234}Th . L'étude en mer de Barents a montré que ces pièges, utilisés dans des eaux peu profondes, ont une bonne efficacité de collecte. Par ailleurs, la relation entre le Carbone Organique Particulaire (POC) et le ^{234}Th a clairement mis en évidence le rôle important joué par les grosses particules marines piégées (notamment les pelotes fécales) et la communauté phytoplanctonique dans le flux vertical de la matière. Ainsi, les estimations précédentes utilisant uniquement l'information apportée par le stock de particules en suspension doivent être revues à la baisse (notamment dans l'océan Arctique). Dans l'océan Austral où les variations climatiques se manifestent par des mouvements de fronts hydrologiques, cette production exportée en fin de bloom, en comparaison à celle estimée en mer de Barents, est très faible. En outre, le système complexe de la convergence frontale génère une variabilité importante de cet export. Pendant la mission Antares 4, la Zone du Front Polaire (PFZ) apparaît ainsi séquestrer plus de carbone et donc contribue à la pompe biologique du CO_2 .

Compte tenu de l'influence des mouvements des masses d'eau sur les flux verticaux de matière, nous nous sommes intéressés aux processus de renouvellement de la colonne d'eau dans le secteur Indien de l'océan Austral et le bassin Ouest de la Méditerranée. Pour cela, à partir des données de ^{230}Th , nous avons estimé de façon quantitative le temps de renouvellement des masses d'eau aux deux sites. Dans le secteur Indien de l'océan Austral, les résultats ont montré un renouvellement de la colonne d'eau profonde rapide (1-15 ans) dû aux mouvements de la NADW et de l'AABW. Dans le bassin de la Méditerranée Occidentale, le processus de renouvellement a lieu dans toute la colonne d'eau et varie suivant les sites étudiés.

Dans le secteur Indien de l'océan Austral, les mesures de ^{234}Th et de ^{230}Th , effectuées en parallèle, ont permis de coupler les informations apportées par chacun des isotopes du thorium. Cette étude innovante dans ma thèse a ainsi permis d'approfondir nos connaissances sur la dynamique des particules marines dans cette région. En particulier, on a pu estimer simultanément les vitesses de chute de particules et les paramètres intervenant dans les processus d'échanges entre la phase dissoute et les particules de tailles différentes. Les résultats ont montré que les grosses particules filtrées coulent moins vite au nord du front généré par le Courant de Retour des Aiguilles. D'après les autres études menées dans cette zone, il semblerait que cela soit dû au processus de

reminéralisation intense au cours de la mission Antares 4. Par ailleurs, on a pu constater que les particules dans la colonne d'eau sont plutôt soumises à des processus de désorption et de désagrégation rapides conséquence, sans doute, de la présence de particules détritiques et de bactéries en période de fin de bloom.

Au cours de ma thèse, j'ai participé également à l'étude des isotopes du thorium dans le cadre des travaux menés en mer Méditerranée. Les expériences de dissolution *in vitro* des grosses particules menées dans le cadre du projet Eimeto 4 montrent un taux de dissolution du thorium inférieur ou égal à 1% en surface et ceci confirme son caractère insoluble. Cette étude suggère également qu'il n'existe pas d'équilibre chimique rapide entre la phase dissoute et particulaire du thorium. Les résultats concernant le thorium dans le bassin de la Méditerranée Occidentale ont montré que le processus d'agrégation des grosses particules filtrées doit être pris en compte dans les modèles concernant la dynamique des particules. Le bilan des concentrations de ^{230}Th - ^{232}Th dans cette région suggère que les flux d'éléments réfractaires sont dominés par la dissolution des particules continentales provenant des marges. Dans cette région, il apparaît ainsi important de considérer le transport advectif des flux de particules pour quantifier les apports d'éléments réfractaires.

Finalement, ce travail illustre l'importance de l'utilisation des isotopes du thorium dans la colonne d'eau pour faire le lien avec les autres études biogéochimiques. En effet, nous avons vu au cours de ma thèse que ce traceur permettait de quantifier des processus dynamiques (vitesse de chute des particules, transport de masse d'eau, ...) nécessaires à la compréhension de l'export de carbone et la dissolution des particules en relation avec les espèces planctoniques.

En perspective de ce travail, il reste à améliorer la compréhension des interactions entre le carbone et le ^{234}Th . La nature exacte des phases porteuses de thorium est un problème majeur quand on veut estimer la production de carbone particulaire exportée sous la zone photique à partir des données de ^{234}Th . Pour des estimations encore plus réalistes de la production exportée, le modèle classique du ^{234}Th (état stationnaire) doit être corrigé des variations temporelles. Les flux de particules ne sont pas constants dans le temps et les déséquilibres U-Th vont refléter ces variations. Dans ce cas, les flux estimés à partir du modèle à l'état stationnaire sont biaisés. Pour pallier à cela, il est nécessaire de mesurer l'évolution du déséquilibre au cours du temps.

La description de la dynamique des particules est souvent limitée à 1 ou 2 types de particules (petites et grosses) de natures indéfinies qui sont censés représenter l'ensemble du microcosme des particules. On considère souvent des cinétiques d'ordre 1 afin de pouvoir déduire facilement des constantes de temps mais au risque de mal décrire la dynamique réelle des processus. Une description précise de la dynamique particulaire nécessite un échantillonnage permettant d'estimer les termes de non-stationnarité et de transports latéraux. En outre, une description des spectres de

distribution de la taille des particules en relation avec la quantité de thorium qu'elles contiennent est souhaitable. L'apport d'informations amené par le couplage de deux isotopes du thorium dans la cadre de cette thèse a permis d'affiner cette dynamique des particules marines mais doit être approfondie dans les prochaines études biogéochimiques (projet POMME). Actuellement, aucun schéma ne représente de façon pleinement satisfaisante la réalité des processus.

L'utilisation des isotopes du thorium permet d'obtenir une description fine de l'évolution des flux de matière particulaire dans l'océan. Pour obtenir une description aussi fine que possible, il est indispensable de coupler une approche « multi-traceurs » avec un échantillonnage aussi complet que possible de tous les réservoirs de matière présents dans la colonne d'eau. Dans les projets futurs, l'utilisation d'isotopes complémentaires à ceux du thorium permettrait d'avoir une compréhension plus globale des processus biogéochimiques (projet KEOPS). Parmi ces traceurs, il y a :

- le ^{210}Po qui s'accumule dans le plancton alors que le ^{234}Th s'adsorbe sur les particules. Cette différence de comportement dans le processus de « scavenging » apporte ainsi des informations sur l'export de carbone et de silice biogène
- le ^{231}Pa qui s'adsorbe aussi différemment du thorium et le couplage ^{231}Pa - ^{230}Th amène des informations concernant l'efficacité de « scavenging » des particules marines
- enfin des traceurs de masse d'eau comme le ^{228}Ra permet de tracer les eaux provenant des marges et le Nd donne précisément le parcours des masses d'eau.

Enfin, les progrès techniques permettent aujourd'hui d'affiner nos connaissances dans le domaine des traceurs géochimiques. L'amélioration de la précision analytique et de la densité d'échantillonnage par des techniques nouvelles (ICP-MS secteur, nouvelle méthode d'extraction des isotopes du thorium, mesure du ^{234}Th à partir d'échantillons de 2l d'eau de mer) doit permettre d'aboutir à une meilleure information apportée par l'utilisation des isotopes du thorium.

BIBLIOGRAPHIE

- Allredge, A.L. and Silver, M.W., 1988. Characteristics, dynamics and significance of marine snow. *Progress Oceanography*, 20: 41-82.
- Andersson, P.S., Wasserburg, G.J., Chen, J.H., Papanastassiou, D.A. and Ingri, J., 1995. ^{238}U - ^{234}U and ^{232}Th - ^{230}Th in the Baltic sea and in river water. *Earth and Planetary Science Letters*, 130: 217-234.
- Antia, A.N., Bodungen, B.v. and Peinert, R., 1999. Particle flux across the mid-European continental margin. *Deep-Sea Research Part I*, 46: 1999-2024.
- Arraes-Mescoff, R. et al., 2001. The behavior of Al, Mn, Ba, Sr, REE and Th isotopes during in vitro degradation of large marine particles. *Marine Chemistry*, 73: 1-19
- Baar, H.J.W.d. et al., 1990. On iron limitation of the Southern Ocean : Experimental Observations in the Weddell and Scotia Seas. *Marine Ecology Progress Series*, 65: 105-122.
- Bacon, M.P. and Anderson, R.F., 1982. Distribution of thorium isotopes between dissolved and particulate forms in the deep sea. *Journal of Geophysical Research*, 87: 2045-2056.
- Bacon, M.P., Huh, C.-H., Fler, A.P. and Deuser, W.G., 1985. Seasonnality in the flux of natural radionuclides and plutonium in the deep Sargasso Sea. *Deep Sea Research*, 32: 273-286.
- Bacon, M.P. and Rutgers van der Loeff, M.M., 1989. Removal of thorium-234 by scavenging in the bottom nepheloid layer of the ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 92: 157-164.
- Bacon, M.P., 1996. Evaluation of sediment traps with naturally occurring radionuclides. In: V. Ittekkot, P. Schäfer, S. Honjo and P.J. Depetris (Editors), *Particle Flux in the Ocean*. John Wiley, New-York, 85-90.
- Banner, J.L., Wasserburg, G.J., Chen, J.H. and Moore, C.H., 1990. ^{234}U - ^{238}U - ^{230}Th - ^{232}Th systematics in saline groundwaters from central Missouri. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 101: 296-312.
- Baskaran, M., Santschi, P.H., Benoit, G. and Honeyman, B.D., 1992. Scavenging of thorium isotopes by colloids in seawater of the Gulf of Mexico. *Geochemica Cosmochemica Acta*, 56: 3375-3388.
- Baskaran, M., Santschi, P.H., Guo, L., Bianchi, T.S. and Lambert., C., 1996. ^{234}Th : ^{238}U disequilibria in the Gulf of Mexico: the importance of organic matter and particle concentration. *Continental Shelf Research*, 16(3): 353-380.

- Bishop, J.K.B., Collier, R.W., Ketten, D.R. and Edmond, J.M., 1980. The chemistry, biology and vertical flux of particulate matter from the upper 1500 m of the Panama Basin in the Equatorial Pacific Ocean. *Deep Sea Research*, 27: 615-640.
- Bishop, J.K., Calvert, S.E. and Soon, M.Y., 1999. Spatial and temporal variability of POC in the northeast Subarctic Pacific. *Deep Sea Research II*, 46: 2699-2733.
- Bory, A. et al., 2001. Downward particle fluxes within different productivity regimes off the Mauritanian upwelling zone (EUMELI program). *Deep Sea Research I*, 48: 2251 - 2282.
- Boyd, P.W. et al., 2000. A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization. *Nature*, 407: 695-702.
- Bucciarelli, E., 2001. Thèse de doctorat: Rôle du fer dans le contrôle de la pompe biologique de CO₂ de l'Océan Austral. Université de Bretagne Occidentale, Brest, 293 pp.
- Buesseler, K.O. and Sholkovitz, E.R., 1987. The geochemistry of fallout plutonium in the North Atlantic: I. A pore water study in shelf, slope and deep-sea sediments. *Geochemica Cosmochemica Acta*, 51: 2605-2622.
- Buesseler, K.O., 1991. Do upper-ocean sediment traps provide an accurate record of particle flux ? *Nature*, 353: 420-423.
- Buesseler, K.O., Bacon, M., Cochran, J.K. and Livingston, H.D., 1992. Carbon and nitrogen export during the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment estimated from ²³⁴Th:²³⁸U disequilibria. *Deep Sea Research.*, 39: 1115-1137.
- Buesseler, K.O., Michaels, A.F., Siegel, D.A. and Knap, A.H., 1994. A three dimensional time-dependent approach to calibrating sediment trap fluxes. *Global Biogeochemical Cycles*, 8(2): 179-193.
- Buesseler, K.O., Andrews, J.A., Hartman, M.C., Belostock, R. and Chai, F., 1995. Regional estimates of the export flux of particulate organic carbon derived from thorium-234 during the JGOFS EQPAC Program. *Deep Sea Research II*, 42(2-3): 777-804.
- Buesseler, K.O., Ball, L., Andrews, J.A., Belostock, R. and Benitez-Nelson, C., 1996. Upper ocean particle export in the Arabian Sea, *Transaction American Geophysical Union* 44.

- Buesseler, K.O., 1998. The decoupling of production and particulate export in the surface ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 12(2): 297-310.
- Buesseler, K.O. et al., 2000a. A comparison of the quantity and composition of material caught in a neutrally buoyant versus surface-tethered sediment trap. *Deep Sea Research I*, 47: 277-294.
- Buesseler, K.O. et al., 2000b. Upper ocean export of particulate organic carbon and biogenic silica in the Southern Ocean along 170°W. In press : *Deep-Sea Research II (AESOPS Special Issue II)*.
- Burd, A.B., Moran, S.B. and Jackson, G.A., 2000. A coupled adsorption-aggregation model of the POC/²³⁴Th ratio of marine particles. *Deep Sea Research Part I*, 47: 103-120.
- Charette, M.A. and Moran, S.B., 1999. Rates of particle scavenging and particulate organic carbon export estimated using ²³⁴Th as a tracer in the subtropical and equatorial Atlantic Ocean. *Deep Sea Research II*, 46: 885-906.
- Charette, M.A., Moran, S.B. and Bishop, J.K.B., 1999. ²³⁴Th as a tracer of particulate organic carbon export in the subarctic northeast Pacific Ocean. *Deep Sea Research II*, 46: 2833-2861.
- Charette, M.A. and Buesseler, K.O., 2000. Does iron fertilization lead to rapid carbon export in the Southern Ocean? *Geochemistry Geophysics Geosystem*, 1 ([on line] Paper number 2000GC000069 <http://www.g-cubed.org>).
- Chen, J.H., Edwards, R.L. and Wasserburg, G.J., 1987. ²³⁸U-²³⁴U and ²³²Th in seawater. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 80: 241-251.
- Chen, T.A., 1992. The role of oceans as a regulator of atmospheric carbon dioxide concentrations. *Global Change Report*, 18(2): 45-52.
- Coale, K.H. and Bruland, K.W., 1985. ²³⁴Th:²³⁸U disequilibria within the California current. *Limnology and Oceanography*, 30: 22-33.
- Coale, K.H. and Bruland, K.W., 1987. Oceanic stratified euphotic zone as elucidated by ²³⁴Th:²³⁸U disequilibria. *Limnology and Oceanography*, 32: 189-200.
- Coale, K.H. et al., 1996. A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean. *Nature*, 383: 495-501.

- Cochran, J.K., Livingston, H.D., Hirschberg, D.J. and Surprenant, L.D., 1987. Natural and anthropogenic radionuclide distributions in the northwest Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 84: 135-152.
- Cochran, J.K., Buesseler, K.O., Bacon, M.P. and Livingston, H.D., 1993. Thorium isotopes as indicators of particle dynamics in the upper ocean: results from the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment. *Deep Sea Research*, 40: 1569-1595.
- Cochran, J.K. et al., 2000. Short-lived thorium isotopes (^{234}Th , ^{228}Th) as indicators of POC export and particle cycling in the Ross Sea, Southern Ocean. *Deep Sea Research II*, 47(15-16): 3451-3490.
- Coppola, L., Roy-Barman, M., Wassmann, P. and Jeandel, C., Accepted. Calibration of sediment traps and particulate organic carbon export using ^{234}Th in the Barents Sea. *Marine Chemistry*.
- Dandonneau, Y., 1998. Le cycle du carbone dans les océans. *Pour la Science, Dossier Hors Série "Les Humeurs de l'Océan"*, Oct. 1998: 54-57.
- Dezileau, L., 2000. Thèse de doctorat: Reconstitution de la paléoproduktivité du secteur Indien de l'océan Austral au cours du Quaternaire récent: approche radiochimique (U, Th). Université de Paris VI, Paris, 249 pp.
- Duce, R.A. and Tindale, N.W., 1991. Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean. *Limnology and Oceanography*, 36(8): 1715-1726.
- Dulac, F., Buat-Menard, P., Arnold, M. and Ezat, U., 1987. Atmospheric input of trace metals to the western Mediterranean Sea: Factor controlling the variability of atmospheric concentrations. *Journal of Geophysical Research*, 92 (D7): 8437-8453.
- Duplessy, J.C. and Morel, P., 1990. *Gros temps sur la planète*, Paris, 337p.
- Duplessy, J.C., 1996. *Quand l'océan se fâche, histoire naturelle du climat*, Paris, 277p.
- DYFAMED-JGOFS, 1995. *Recueil de données (Janvier 1991-Décembre 1993)*, France.
- Falk-Petersen, S. et al., 2000. Physical and ecological processes in the marginal ice zone of the northern Barents Sea during the summer melt period. *Journal of Marine Systems*, 27: 131-159.

- Gardner, W.D., Hinga, K.R. and Marra, J., 1983. Observations on the degradation of biogenic material in the deep ocean with implications on the accuracy of sediment trap fluxes. *Journal of Marine Research*, 41: 195-214.
- Gardner, W.D., Chung, S.P., Richardson, M.J. and Walsh, I.D., 1995. The oceanic mixed-layer pump. *Deep Sea Research II*, 42: 757-775.
- Gardner, W.D., 1996. Sediment trap technology and sampling in surface waters. Report of the sediment trap workshop, 1st International JGOFS Symposium, Villefrance sur mer, France. May 8-12, 1995., 32 pp.
- Guo, L., Santschi, P.H., Baskaran, M. and Zindler, A., 1995. Distribution of dissolved and particulate ^{230}Th and ^{232}Th in seawater from the Gulf of Mexico and off Cape Hatteras as measured by SIMS. *Earth and Planetary Science Letters*, 133: 117-128.
- Henderson, G.M., Heinze, C., Anderson, R.F. and Winguth, A.M.E., 1999. Global distribution of the ^{230}Th flux to ocean sediments constrained by GCM modelling. *Deep Sea Research I*, 46: 1861-1893.
- Henry, F., Jeandel, C., Dupré, B. and Minster, J.-F., 1994. Particulate and dissolved Nd in the Western Mediterranean Sea: sources, fates and budget. *Marine Chemistry*, 45: 283-305.
- Honjo, S., Manganini, S.J. and Poppe, L.J., 1982. Sedimentation of lithogenic particles in the deep ocean. *Marine Geology*, 50: 199-220.
- Jeandel, C., 1998. Les particules marines. *Pour la Science*, Dossier Hors Série "Les Humeurs de l'Océan", Oct. 1998: 58-60.
- Jeandel, C., Tachikawa, K., Bory, A. and Dehairs, F., 2000. Biogenic barium in suspended and trapped material as a tracer of export production in the tropical NE Atlantic (EUMELI sites). *Marine Chemistry*, 71: 125-142.
- Leblanc, K. et al., Submitted. Particulate biogenic silica and carbon production rates and particulate matter distribution in the Indian sector of the Subantarctic Ocean. *Deep Sea Research II (SO-JGOFS Symposium Issue)*.
- Lévy, M., Mémery, L. and André, J.M., 1998. Simulation of primary production and export fluxes in the Northwestern Mediterranean Sea. *Journal of Marine Research*, 56: 197-238.

- Loeng, H., 1991. Features of the physical oceanographic conditions on the Barents Sea. *Polar Research*, 10(1): 5-18.
- Loeng, H., Ozhigin, V. and Adlandsvik, B., 1997. Water fluxes through the Barents Sea. *ICES Journal Marine Science*, 54: 310-317.
- Luchetta, A., Lipizer, M. and Socal, G., 2000. Temporal evolution of primary production in the central Barents Sea. *Journal of Marine Systems*, 27: 177-193.
- Machu, E., 2000. Thèse de doctorat: Etude de l'interaction des processus physiques et biologiques dans le système du Courant des Aiguilles au Sud de l'Afrique: apport des observations spatiales. Université Paul Sabatier, Toulouse, 274 pp.
- Mangini, A. and Key, R.M., 1983. A ^{230}Th profile in the Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 62: 377-384.
- Martin, J.H. and Fitzwater, S.E., 1988. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. *Nature*, 331: 341-343.
- Martin, J.M., Elbaz-Poulichet, F., Guieu, C., Loye-Pilot, M.D. and Han, G., 1989. River versus atmospheric input of material to the Mediterranean Sea: an overview. *Marine Chemistry*, 28: 159-182.
- Martin, J.H., Gordon, R.M. and Fitzwater, S.E., 1991. The case for iron. *Limnology and Oceanography*, 36(8): 1793-1802.
- Martin, J.H. et al., 1994. Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean. *Nature*, 371: 123-129.
- Marty, J.C., 1993. Opération DYFAMED, Programme France/JGOFS.
- Metzl, N., Tilbrook, B. and Poisson, A., 1999. The annual $f\text{CO}_2$ cycle and the air-sea CO_2 flux in the sub-Antarctic Ocean. *Tellus Series B Chemical and physical meteorology*, 51(4): 849-861.
- Michaels, A.F., Bates, N.R., Buesseler, K.O., Carlson, C.A. and Knap, A.H., 1994. Carbon cycles imbalances in the Sargosso Sea. *Nature*, 372: 537-540.
- Minster, J.F., 1997. *La machine océan*. Nouvelle bibliothèque scientifique.

- Moran, S.B. and Buesseler, K.O., 1992. Short residence time of colloids in the upper ocean estimated from ^{238}U - ^{234}Th disequilibria. *Nature*, 359: 221-223.
- Moran, S.B. et al., 1993. Regional variability in size-fractionated C/ ^{234}Th ratios in the upper ocean: importance of biological recycling. The Oceanography Society, Seattle, WA.
- Moran, S.B., Charette, M.A., Hoff, J.A., Edwards, R.L. and Landing, W.M., 1997. Distribution of ^{230}Th in the Labrador Sea and its relation to ventilation. *Earth and Planetary Science Letters*, 150: 151-160.
- Moran, S.B., Charette, M.A., Pike, S.M. and Wicklund, C.A., 1999. Differences in seawater particulate organic carbon concentration in samples collected using small-volume and large-volume methods: the importance of DOC adsorption to the filter blank. *Marine Chemistry*, 67: 33-42.
- Mulsow, S., Povinec, P., Jeandel, C. and Coppola, L., 2000. Anthropogenic radionuclides as tracers for studying processes in the water column in the Southern Ocean, SO-JGOFS symposium, Brest, France.
- Murnane, R.J., Sarmiento, G.L. and Bacon, M.P., 1990. Thorium Isotopes, Particle Cycling Models, and Inverse Calculations of Model Rate Constants. *Journal of Geophysical Research*, 95: 16195 -16206.
- Murnane, R.J., Cochran, J.K. and Sarmiento, J.L., 1994. Estimates of particle- and thorium-cycling rates in the northwest Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 99(C2): 3373-3392.
- Murray, J.W., Downs, J.N., Stoms, S., Wei, C.L. and Jannasch, H.W., 1989. Nutrient assimilation, export production and ^{234}Th scavenging in the eastern equatorial Pacific. *Deep Sea Research*, 36: 1471-1489.
- Murray, J.W. et al., 1996. Export flux of particulate organic carbon from the central equatorial Pacific determined using a combined drifting trap- ^{234}Th approach. *Deep Sea Research II*, 43: 1095-1132.
- Niven, S.E.H., Kepkay, P.E. and Boraie, A., 1995. Colloidal organic ^{234}Th dynamics during a coastal phytoplankton bloom. *Deep Sea Research*, 42: 257-273.
- Niven, S.E.H., Keplay, P.E. and Budgen, J.B.C., 1997. The role of TEP in ^{234}Th scavenging during a coastal diatom bloom. In: P. Germain, J.C. Guary, P. Guéguéniat and H. Métivier (Editors),

- Radionuclides in the Oceans RADOc 96-97. Proceedings Part 1: Inventories, behavior and processes. Revue de la société Française de Radioprotection, Cherbourg-Octeville (France), pp. 213-218.
- Nozaki, Y., Horibe, Y. and Tsubota, H., 1981. The water column distribution of thorium isotopes in the western North Pacific. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 54: 203-216.
- Nozaki, Y., Yang, H.-S. and Yamada, M., 1987. Scavenging of thorium in the ocean. *Journal of Geophysical Research*, 92: 772-778.
- Panagiotopoulos, C. et al., Submitted. Bacterial degradation of large particles in the Southern Indian Ocean using in vitro incubations experiments. *Organic Geochemistry*.
- Park, Y., Gamberoni, L. and Charriaud, E., 1993. Frontal Structure, Water Masses and Circulation in the Crozet Basin. *Journal of Geophysical Research*, 98(C7): 12,361-12,385.
- Park, Y.H. and Gamberoni, L., 1995. Large-scale circulation and its variability in the south Indian Ocean from TOPEX/POSEIDON altimetry. *Journal of Geophysical Research*, 100(12): 24911-24929.
- Park, Y.H. and Gamberoni, L., 1997. Cross-frontal exchange of Antarctic Intermediate Water and Antarctic Bottom Water in the Crozet Basin. *Deep-Sea Research II*, 44: 963-986.
- Park, Y.H., Leboucher, V., Pollard, R., Read, J. and Fèvre, J.L., Submitted. A quasi-synoptic view of the mesoscale frontal circulation in the Crozet basin during the Antares 4 cruise. *Deep Sea Research II (SO-JGOFS Symposium Issue)*.
- Rabouille, C., Gaillard, J.F., Relexans, J.C., Tréguer, P. and Vincendeau, M.A., 1998. Recycling of organic matter in Antarctic sediments: A transect through the frontal zone of the Indian sector. *Limnology and Oceanography*, 43: 420-432.
- Read, J.F. and Pollard, R.T., 1993. Structure and transport of the Antarctic Circumpolar Current and Agulhas Return Current at 40°E. *Journal of Geophysical Research*, 98: 12361-12385.
- Rintoul, S.R. and Bullister, J.L., 1999. A late winter hydrographic section from Tasmania to Antarctica. *Deep Sea Research I*, 46: 1417-1454
- Rothrock, D.A., Yu, Y. and Maykut, G.A., 1999. Thinning of the Arctic sea-ice cover. *Geophysical Research Letters*, 26(23): 3469-3472.

- Roy-Barman, M., Chen, J.H. and Wasserburg, G.J., 1996. ^{230}Th - ^{232}Th systematics in the Central Pacific Ocean: the sources and the fates of thorium. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 139: 351-363.
- Roy-Barman, M., Coppola, L. and Souhaut, M., Accepted. Thorium isotopes in the Western Mediterranean Sea: an insight in the marine particle dynamics. *Earth and Planetary Sciences Letters*
- Rutgers van der Loeff, M.M. and Berger, G., W., 1993. Scavenging of ^{230}Th and ^{231}Pa near the Antarctic Polar Front in the South Atlantic. *Deep Sea Research.*, 40: 339-357.
- Rutgers van der Loeff, M.M., Freidrich, J. and Bathmann, U.V., 1997. Carbon export during the spring bloom at the Antarctic polar front, determined with the natural tracer ^{234}Th . *Deep Sea Research.*, 44: 457-478.
- Rutgers van der Loeff, M.M. and Moore, W.S., 1999. Determination of natural radioactive tracers. Chapter 13 in *Methods of seawater analysis*, 3rd edition. Verlag Chemie, Weinheim, 365-397 pp.
- Schmidt, S., Nival, P., Reyss, J.-L., Baker, M. and Buat-Menard, P., 1992. Relation between ^{234}Th scavenging and zooplankton biomass in Mediterranean surface waters. *Oceanology Acta*, 15: 227-231.
- Sedwick, P.N. et al., Submitted. Chemical limitations on phytoplankton production in the Crozet Basin, Subantarctic Southern Ocean. *Deep Sea Research II (SO-JGOFS Symposium Issue)*.
- Sempéré, R., Yoro, S.C., Wambeke, F.V. and Charrière, B., 2000. Microbial decomposition of large organic particles in the northwestern Mediterranean Sea: an experimental approach. *Marine Ecology and Progress Series*, 198: 61-72.
- Siegenthaler, U. and Sarmiento, J.L., 1993. Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature*, 365: 119-125.
- Slagstad, D. and Wassmann, P., 1997. Climate change and carbon flux in the Barents Sea: 3-D simulations of ice-distribution, primary production and vertical export of particulate organic matter. *Mem. Natl Institut Polar Research (Special Issue 51)*: 119-141.
- Smetacek, V., 1999. Diatoms and the Ocean Carbon Cycle. *Protist*, 150: 25-32.

- Takahashi, T., Poisson, A., Metzl, N. and Tilbrook, B., 2000. Role of the Southern Ocean in the contemporary global sea-air flux of CO₂, SO-JGOFS symposium, Brest, France.
- Tréguer, P. and Jacques, G., 1992. Dynamics of nutrients and phytoplankton and cycles of carbon, nitrogen and silicon in the Southern ocean: a review. *Polar Biology*, 12: 149-162.
- Tréguer, P. et al., 1995. The silica balance in the world ocean: a reestimate. *Science*, 268: 375-379.
- Turnewitsch, R. and Springer, B.M., 2001. Do bottom mixed layers influence ²³⁴Th dynamics in the abyssal near-bottom water column. *Deep Sea Research I*, 48: 1279-1307.
- Valdes, J.R., Buesseler, K.O. and Price, J.F., 1997. A new way to catch the rain. *Oceanus*, 40(2): 33-35.
- Valdes, J.R. and Price, J.F., 2000. A neutrally buoyant, upper ocean sediment trap. *Journal of Atmospheric and Oceanographic Technology*, 17: 62-68.
- Volger, S., Scholten, J., Rutgers van der Loeff, M. and Mangini, A., 1998. ²³⁰Th in eastern North Atlantic: the importance of water ventilation in the balance of ²³⁰Th. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 156: 61-47.
- You, Y., 2000. Implications of the deep circulation and ventilation of the Indian Ocean on the renewal mechanism of North Atlantic Deep Water. *Journal of Geophysical Research*, 105 (C10): 23895-23926.
- Wassmann, P., Vernet, M., Mitchell, B.G. and Rey, F., 1990. Mass sedimentation of *Phaeocystis pouchetii* in the Barents Sea. *Marine Ecology Progress Series*, 66: 183-195.
- Wassmann, P., 1991. Sampling and analysis of marine particles with PEBENOCO (Pelagic-Benthic Coupling in the Norwegian Coastal Zone), University of Tromsø, Norway. *Marine particles : analysis and characterization*. American Geophysical Union, Washington, DC, 97-99 pp.
- Wassmann, P. and Slagstad, D., 1993. Seasonal and annual dynamics of particulate carbon flux in the Barents Sea. *Polar Biology*, 13: 363-372.
- Wassmann, P. et al., 1999. Spring bloom development in the Marginal Ice Zone and the central Barents Sea. *Marine Ecology*, 20(3-4): 321-346.
- Wei, C.L. and Murray, J.W., 1992. Temporal variations of ²³⁴Th activity in the water column of Dabob Bay: particle scavenging. *Limnology and Oceanography*, 37: 296-314.

Résumé :

Ce travail, basé sur l'utilisation des déséquilibres radioactifs des isotopes du thorium (Th), a été réalisé dans le but de quantifier les flux de particules et les échanges entre la phase dissoute et particulaire dans trois bassins océaniques distincts.

En mer de Barents, région peu profonde, les mesures de flux de ^{234}Th dans la colonne d'eau ont montré qu'en été les pièges à particules avaient une bonne efficacité de collecte. Pour estimer les flux de Carbone Organique Particulaire (POC) exportés, on utilise un rapport $\text{POC}/^{234}\text{Th}$. Ce dernier est 10 fois plus faible dans les grosses particules piégées que dans les particules en suspension. Ceci est sans doute dû à une reminéralisation préférentielle du POC sur le ^{234}Th et à une prépondérance de pelotes fécales dans les pièges. Ces résultats montrent l'importance des grosses particules dans le flux vertical de matière. Cela suggère que les valeurs d'export de carbone basé sur la composition des particules en suspension dans les autres régions de l'Arctique ont été sans doute surestimées.

Dans le secteur Indien de l'océan Austral, les estimations des flux de POC exportés sont maximum dans la région du Front Polaire (PFZ). Les profils de ^{230}Th dans la colonne d'eau montrent un renouvellement rapide des eaux de fond (1-15 ans) dû à l'écoulement de l'eau Nord-Atlantique Profonde (NADW) et de l'eau Antarctique de Fond (AABW) dans la zone d'étude. Les processus dynamiques concernant les particules marines en surface ont pu être quantifiés grâce au couplage ^{230}Th - ^{234}Th . Ces estimations suggèrent que les grosses particules filtrées ont une vitesse de chute plus faible dans la zone au nord du front des Aiguilles (AF). En outre, on a pu constater que les processus de désorption et de désagrégation étaient rapides conséquence, sans doute, de la présence de matière détritique importante et/ou d'activité bactérienne intense limitant ainsi l'export de matière organique vers le fond.

Dans le cadre des travaux menés en mer Méditerranée Occidentale, l'utilisation des isotopes ^{230}Th et ^{232}Th dans les expériences d'incubations *in vitro* de grosses particules marines nous ont permis de montrer que le processus d'agrégation des grosses particules filtrées doit être pris en compte dans les modèles concernant la dynamique des particules. D'autre part, les résultats suggèrent que les flux d'éléments réfractaires sont dominés par la dissolution des particules continentales provenant des marges. Pour quantifier les apports des particules lithogènes en Méditerranée Occidentale, il convient donc de prendre en compte le transport advectif.

Abstract:

This work is based on thorium (Th) isotopes to quantify the particles fluxes and exchange between dissolved and particulate phase in three distinct environments.

In the shelf region of the Barents Sea, the ^{234}Th fluxes in the water column suggest that the sediment traps have a good catchment efficiency. To estimate the export of Particulate Organic Carbon (POC), we need to use a $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ ratio. It is 10 times lower in the large trapped particles than in the suspended particles. This is due to a preferential remineralization of POC vs ^{234}Th and also to a large quantity of fecal pellets in traps. These results show us the importance of the large particles in the vertical fluxes and suggest that data estimated in previous studies based on the composition of suspended particles in other Arctic regions have been overestimated.

In the Indian sector of the Southern Ocean, the export of POC is higher in the Polar Front Zone (PFZ). The ^{230}Th profiles in the water column indicate a rapid renewal rate of deep water (1-15 y) by the North Atlantic Deep Water (NADW) and the Antarctic Bottom Water (AABW) in the site of study. From ^{234}Th - ^{230}Th coupling, we are able to constrain the dynamic processes of marine particles in the upper layer. The results suggest that the settling speed of the filtered large particles are lower in the north of the Agulhas Front (AF). Moreover, we note that the desorption and the disaggregation are higher. This could be explained by the presence of detrital organic matter and/or an efficient microbial loop limiting the export of organic matter to the deep layers.

In the Mediterranean studies, we have used ^{232}Th and ^{230}Th to estimate the degradation of large marine particles during *in vitro* experiments. This results suggests that the aggregation of filtered large particles requires to take into account in the particles dynamic models. ^{230}Th - ^{232}Th budget of the western Mediterranean Sea indicates that the refractory elements fluxes are dominated by the dissolution of the continental particles stored in margins. To constrain the input of refractory elements, we need to consider advection from the shelves.