HAL
open science

TRACAGE DES ECHANGES COTE-LARGE, DE LA CIRCULATION ET DU MELANGE DANS L'OCEAN PAR LES ISOTOPES DU RADIUM

Pieter van Beek

To cite this version:

Pieter van Beek. TRACAGE DES ECHANGES COTE-LARGE, DE LA CIRCULATION ET DU MELANGE DANS L'OCEAN PAR LES ISOTOPES DU RADIUM. Océan, Atmosphère. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2012. tel-01010158

HAL Id: tel-01010158

https://theses.hal.science/tel-01010158v1

Submitted on 19 Jun 2014

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

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

Université Paul Sabatier, Toulouse III

Thèse d'Habilitation à Diriger les Recherches

Pieter van Beek

LEGOS, Observatoire Midi Pyrénées

Année 2012

TRACAGE DES ECHANGES COTE-LARGE, DE LA CIRCULATION ET DU MELANGE DANS L'OCEAN PAR LES ISOTOPES DU RADIUM

PREAMBULE

C'est au large des îles Kerguelen, sur le Marion Dufresne, que j'écris les premières lignes de ce manuscrit de thèse « d'Habilitation à Diriger des Recherches ». Du hublot de ma cabine, je vois passer les albatros. Ces régions éloignées m'ont toujours fasciné. Je suis content que ces zones soient devenues un de mes terrains d'étude. Au-delà de l'intérêt scientifique que fournit l'Océan Austral, les missions océanographiques que l'on a la chance de mener dans ces régions encore préservées constituent une aventure humaine unique et surtout nous font prendre conscience de la beauté et la fragilité de notre planète.

J'ai grandi à Cherbourg sur un petit bout de terre - le Cotentin - qui s'avance sur la mer. Cet endroit constitue sans aucun doute une des plus belles régions de France. La mer y est omniprésente. Il est clair que le fait de vivre dans cette région a nourri depuis mon plus jeune âge ma passion pour la mer. Peut-être même que je peux remonter jusqu'à mes origines pour expliquer cet attrait pour la mer. Je suis né aux Pays-Bas. Un pays résolument tourné vers la mer. Les hollandais ont sans cesse combattu la mer pour préserver leur espace vital. Ce petit pays a également fourni des navigateurs hors pairs et fut jadis une grande puissance maritime.

Les enregistrements que faisait mon grand père avec son lecteur à cassettes témoignent qu'à six ans, je voulais être commandant de remorqueur. Le temps a passé et je suis désormais océanographe.

J'ai grandi dans le Cotentin disais-je et c'est peut-être de là que je tiens également ma passion pour la radioactivité. Cette région possède en effet une activité clairement tournée vers le nucléaire (usines de Flamanville et La Hague, arsenal de Cherbourg). La radioactivité a toujours constitué pour moi un phénomène extraordinaire.

Etudiant, j'ai ainsi cherché à combiner ces deux passions : étudier l'océan au moyen des éléments radioactifs. J'ai rejoint le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), attiré - il faut le préciser - par l'ancien nom de ce laboratoire, le CFR (Centre des Faibles Radioactivités). J'ai mené une thèse de doctorat avec Jean-Louis Reyss entre 1998 et 2001. J'ai travaillé sur la mise au point d'une méthode de datation des sédiments marins basée sur la mesure du radium-226 de la barytine ($BaSO_4$). J'ai ensuite cherché à travailler dans la colonne d'eau de l'océan actuel, notamment pour mieux contraindre les outils (proxies) utilisés pour les études paléocéanographiques. Je suis ainsi parti en formation postdoctorale pendant un an en 2002 au Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI) travailler avec Roger François sur les échanges de baryum et radium entre les phases dissoute et particulaire dans la colonne d'eau océanique (bourse Lavoisier du Ministère des Affaires Etrangères français). Je suis ensuite allé travailler avec Raja Ganeshram à l'Université d'Edimbourg sur les cycles du radium et baryum dans les lochs écossais (bourse Marie Curie de l'Union Européenne). En 2003, j'ai été recruté à l'Université Paul Sabatier de Toulouse comme Maître de conférences (section 35). J'ai rejoint l'équipe de Géochimie Marine du LEGOS dirigée par Catherine Jeandel.

Il est amusant de remarquer que le nom de Marie Curie a suivi quelque peu mon parcours. Le radium constitue encore aujourd'hui mon outil favori, le radium qui est bien sûr associé à Marie Curie qui a découvert cet élément. Etudiant en DEA à Paris VI (à l'université Pierre et Marie Curie !), je prenais déjà beaucoup de plaisir à flâner du côté du quartier latin où Marie Curie avait jadis son laboratoire. En 1997, j'ai été diplômé de l'Université Pierre et Marie Curie (DEA Océan-Atmosphère). J'ai soutenu ma thèse de doctorat en 2001 dans la tour centrale de l'Université Pierre et Marie Curie. Plus tard, j'ai obtenu un financement Marie Curie accordé par l'Union Européenne pour effectuer une formation postdoctorale à l'université d'Edimbourg.

Je vais présenter dans ce manuscrit les principaux résultats acquis après l'obtention de mon doctorat, c'est à dire sur la période 2001-2011. Cette période représente 20 mois de formation postdoctorale au cours de laquelle j'ai mené une activité de recherche à temps plein et 8,5 ans de recherche à mi-temps du fait de mon statut d'enseignant-chercheur (soit l'équivalent de 6 ans de recherche).

Après une introduction (Chapitre I) présentant les questions scientifiques auxquelles les radioéléments que nous analysons permettent de répondre, je présenterai les instruments (Chapitre II) dont nous disposons ou que nous avons mis en place pour analyser l'ultra-faible radioactivité présente dans nos échantillons : spectrométrie gamma bas niveau au laboratoire souterrain de Ferrières (LAFARA, Laboratoire souterrain de mesure des FAibles RAdioactivités) et RaDeCC (Radium Delayed Coincidence Counter). Je présenterai dans cette partie les exercices d'intercomparaison que nous nous sommes efforcés de mettre en place pour valider nos mesures. Nous avons ainsi réalisé des intercomparaisons entre les différents instruments que nous possédons : RaDeCC *versus* spectrométrie gamma ; MC-ICP-MS *versus* spectrométrie gamma. Ce travail a nécessité des développements analytiques que je présenterai. Nous avons également participé à l'exercice international d'intercalibration GEOTRACES pour les isotopes du radium (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra, ^{228}Ra).

Je présenterai ensuite les principaux résultats obtenus dans le cadre de différents projets de recherche (Chapitres III et IV).

Dans le chapitre III, je présenterai les résultats d'études menées dans la colonne d'eau océanique et destinées à mieux contraindre le cycle du radium (et du baryum) dans l'océan. Pour cela, j'ai étudié les interactions entre phase dissoute et phase particulaire dans différentes régions du globe (OFP Bermudes, Océan Atlantique ; HOT Hawaii, Océan Pacifique ; DYFAMED, Mer Méditerranée ; JPAC, Nord-Ouest Pacifique). La phase particulaire du radium étant jusqu'alors très peu étudiée, ce travail avait notamment pour but de préciser le rôle joué par les particules dans le cycle du radium.

Dans le chapitre IV, je montrerai que nos traceurs géochimiques permettent de fournir des informations sur le mélange (vertical, horizontal) dans l'océan, sur le traçage des masses d'eau (advection) qui ont interagi avec les sédiments des marges ou encore sur le temps de transit de masses d'eau. J'insisterai sur les résultats obtenus au cours de deux projets principalement (KEOPS et AMANDES), même si d'autres projets utilisant cette approche sont en cours (INDOMIX, KEOPS II, SOLWARA, collaborations internationales). Je

présenterai enfin les études que nous menons sur les résurgences sous-marines en mer ou plus globalement sur les SGD (« Submarine Groundwater Discharge ») qui constituent un domaine de recherche en plein essor. Les outils que nous utilisons permettent en effet de détecter les SGD et de quantifier les flux d'eau associés à ces systèmes.

Dans le chapitre V, je présenterai ma capacité à encadrer les étudiants et la stratégie que je m'efforce d'adopter pour que ces étudiants reçoivent la meilleure formation possible.

Je terminerai ce manuscrit par une partie Conclusion et Perspectives (Chapitre VI). En Annexe, je présente les projets financés auxquels j'ai participé sur la période 2001-2011. J'ai fait figurer l'ensemble des projets soumis sur appel d'offre (en tant que PI ou en tant que partenaire), même s'ils n'ont pas toujours été financés. Je fournis enfin un *curriculum vitae* synthétique et un *curriculum vitae* détaillé.

A Léane et Niels,

A Gabrielle,

A mon grand-père.

REMERCIEMENTS

Je suis tout particulièrement reconnaissant envers Catherine Jeandel pour m'avoir accueilli en 2003 dans son équipe. J'ai trouvé dans cette équipe et plus globalement au LEGOS un environnement propice pour mener mes recherches ainsi qu'une ambiance chaleureuse. Catherine possède un enthousiasme et une énergie hors du commun qui constituent un véritable moteur pour les personnes qui travaillent avec elle. Catherine m'a toujours laissé la liberté d'entreprendre ce que je souhaitais développer, tout en me soutenant et en m'impliquant dans les projets dans lesquels les compétences de l'équipe étaient sollicitées. Cette dynamique m'a permis de mettre en place sereinement mes outils et de les exprimer au travers de projets majeurs. Yves du Penhoat, directeur du LEGOS jusqu'en 2011, m'a également toujours soutenu sans réserve. Je suis reconnaissant envers Bernard Dupré (directeur de l'OMP jusqu'à la fin 2011) qui m'a toujours fait confiance et qui s'est impliqué dans le développement de la plate-forme de mesure des faibles radioactivités LAFARA et dans la création de laboratoires dédiés à la manipulation de la radioactivité sur le site de l'OMP.

Je remercie chaleureusement Marc Souhaut qui travaille plus particulièrement avec moi depuis quelques années. Marc Souhaut, compagnon de route de tous les instants, a toujours donné sans réserve de son temps et de sa personne pour que nos projets (souvent nombreux) soient menés à bien. Cela est vrai aussi bien au laboratoire que sur le bateau en mer (nous avons bien sûr partagé de nombreux moments inoubliables en mer au cours des projets Keops, Amandes, Cyment, Indomix) ou encore dans la galerie de Ferrières en Ariège. Je peux dire sans hésiter que sans Marc, l'aventure LAFARA n'existerait pas. Marc Souhaut a probablement été « contaminé » un jour par l'enthousiasme de Catherine (cf. ci-dessus).

Je remercie les étudiants qui ont travaillé avec moi au cours de ces années et plus particulièrement Michael Bourquin qui termine sa thèse cette année 2012 après avoir vécu des moments difficiles (long arrêt maladie).

J'ai été particulièrement heureux de travailler avec Bruno Lansard que je connais depuis longtemps (LSCE) et qui nous a apporté une aide précieuse dans la réalisation de nos projets ainsi que pour développer la plate-forme LAFARA. J'ai été particulièrement heureux de passer 54 jours en mer avec Bruno à bord du Marion Dufresne au large des îles Kerguelen (Keops 2).

Je remercie François Lacan, co-équipier et nouveau chef d'équipe, qui assure brillamment la succession de Catherine (ce qui n'est pas rien !). Je remercie Catherine Pradoux, toujours présente aussi bien pour les chercheurs que pour les étudiants. Bref, une petite équipe bien sympathique.

Je remercie également les étudiants devant qui j'ai pu gesticuler en cours et que je vois désormais avec joie s'épanouir dans notre équipe ou au sein de notre laboratoire.

Je remercie les collègues enseignants du LEGOS et de mon département avec qui j'ai pu monter des enseignements et des stages de terrain.

Je remercie l'équipe administrative du LEGOS ainsi que l'équipe du service informatique du LEGOS, véritables clés de voûte du laboratoire, qui font que nous effectuons notre travail dans de bonnes conditions (Martine, Nadine, Catherine, Brigitte, Bruno, Mathieu, Christian).

Je remercie EDF (Ferrières, Ariège) qui héberge nos instruments dans la galerie EDF de Ferrières.

Je remercie les collègues chercheurs avec qui j'ai collaboré au cours de ces années, collaborations qui m'ont permis d'avancer, d'apprendre et d'entreprendre de nouvelles recherches. Je remercie notamment Walter Geibert (Univ. Edimbourg), Thomas Stieglitz (JCU Australie), Matt Charette (WHOI, USA), Roger François (Vancouver, Canada) avec qui j'ai plus particulièrement travaillé.

Je remercie Jean-Louis Reyss qui était mon directeur de thèse et qui n'a cessé de m'aider depuis 2001 dans ma carrière de chercheur. La création de la plate-forme LAFARA dans les Pyrénées doit beaucoup à l'expérience de Jean-Louis, spécialiste de la mesure des ultras-faibles radioactivités, expérience que Jean-Louis a toujours partagé avec moi. Pour cela, je lui en suis reconnaissant.

Je remercie enfin Karelle, Léane et Niels pour leur patience et pour l'énergie qu'ils m'apportent au quotidien.

RESUME

Les plateaux continentaux et les marges océaniques, à **l'interface entre les continents et les océans**, constituent une zone clé d'**échange d'éléments chimiques** et de matière. Ces éléments chimiques sont apportés par les fleuves, potentiellement relâchés par les sédiments déposés sur les marges ou apportés par les résurgences sous-marines (ou plus globalement par les **SGD**, « Submarine Groundwater Discharge »), puis sont transmis à l'océan ouvert. De nombreuses transformations chimiques ont également lieu au-niveau de cet interface (précipitation, adsorption, désorption, floculation, diffusion depuis les sédiments etc…) qui font que l'interface continent-océan constitue une source et/ou un puits pour les éléments chimiques. Les flux d'éléments chimiques (sels nutritifs, éléments limitants, contaminants) échangés entre la côte et le large ont un impact sur la composition chimique de l'océan ainsi que sur les écosystèmes (planctoniques et benthiques). Ces échanges ont notamment un impact sur le développement du phytoplancton qui constitue une pompe biologique du carbone. Ces flux exercent donc un contrôle sur le **cycle du carbone** et par conséquent sur le climat.

Pour étudier ces zones d'échanges clés, nous utilisons des **traceurs géochimiques** tels que les isotopes du radium (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra, ^{228}Ra) et l'actinium-227 (^{227}Ac). Ces isotopes portent de nombreuses informations essentielles et difficiles à obtenir par d'autres biais. Au contact des sédiments peu profonds, les masses d'eau s'enrichissent en ces isotopes au niveau des marges. Ces radioéléments permettent donc de **tracer l'advection** de masses d'eau qui sont entrées en contact avec les marges (où elles se sont enrichies en de nombreux éléments chimiques). Une fois que la masse d'eau se détache des sédiments, l'activité radium décroit, ce qui fournit un **chronomètre** destiné à estimer le temps de transit des masses d'eau ou encore l'âge des masses d'eau. Le radium permet donc également de tracer l'enrichissement potentiel d'une masse d'eau en certains éléments essentiels qui - comme le radium - diffusent depuis les sédiments (ex : fer, élément limitant pour la biomasse phytoplanctonique). Tandis que ces éléments (ex : fer) disparaissent souvent rapidement de la colonne d'eau (réactions chimiques, absorption par le phytoplancton), le radium reste dans la colonne d'eau et se comporte comme un traceur conservatif. Le **mélange diffusif (horizontal ou vertical)** redistribue également ces radioéléments - ainsi que d'autres éléments chimiques - au sein de l'océan qui permettent ainsi de quantifier les coefficients de mélange diffusifs K_h et K_z, paramètres essentiels pour contraindre les flux d'énergie et d'éléments chimiques dans l'océan. Les isotopes du radium et l'^{227}Ac présentant des périodes radioactives variées (^{224}Ra : 3.7 jours ; ^{223}Ra : 11.4 jours ; ^{228}Ra : 5.8 ans ; ^{226}Ra : 1600 ans ; ^{227}Ac : 21.8 ans), ils permettent d'étudier les processus d'advection et de mélange sur **différentes échelles de temps** (quelques jours à quelques années) et donc d'espace (depuis la côte jusqu'à l'océan ouvert). Enfin, les décharges d'eau souterraine étant enrichies en radium, ce radioélément a été largement utilisé pour détecter les sites de **résurgences sous-marines** ou les **SGD** et pour quantifier **les flux d'eau** associés à ces systèmes.

Depuis 2002, j'ai conduit des études dans différents océans du globe pour fournir au niveau de régions clés - notamment au moyen des isotopes du radium et de l'^{227}Ac - ces informations essentielles qui permettent de contraindre aussi bien les échanges côte-large que le transfert de matière au sein de la colonne d'eau. Dans ce manuscrit, j'ai choisi de présenter avec plus de détails les résultats obtenus au-niveau de régions où les échanges entre la côte et le large se faisaient par des voies différentes : nous avons travaillé dans des régions où les éléments chimiques étaient transmis à l'océan *via* (i) la **libération par les sédiments** des marges (ex : Plateau de Kerguelen, projet KEOPS), (ii) l'apport par les **fleuves** et réactions chimiques dans l'estuaire (ex : estuaire de l'Amazone, projet AMANDES) ou encore *via* (iii) l'apport par les **décharges d'eau souterraine** (ex : littoral français méditerranéen, projet CYMENT).

Au large des îles Kerguelen, le projet KEOPS a montré que le développement du phytoplancton en pleine région HNLC (« High Nutrient Low Chlorophyll ») pouvait s'expliquer par la **fertilisation en fer** apporté par les sédiments du Plateau de Kerguelen (Blain et al., 2007). Nous avons contribué à montrer par une approche **multitraceur** que le fer, élément limitant dans cette région, était transmis dans les eaux de surface du Plateau de Kerguelen par le mélange vertical associé aux ondes de marée et par l'advection d'eau entrée en contact avec les sédiments des marges de l'île Heard, au sud du plateau. Grâce au projet AMANDES mené au large du Brésil et de la Guyane française, nous avons pu chronométrer au moyen des quatre isotopes du radium le temps de transit du **panache de l'Amazone** depuis l'estuaire jusque dans l'Océan Atlantique et ainsi estimer le temps de résidence de ces eaux sur le plateau continental brésilien (collaboration avec J. De Oliveira, IPEN Sao Paulo, Brésil, financement de l'AIEA). Nous avons également étudié les échanges de radium entre les phases particulaire et dissoute le long du gradient de salinité. Les isotopes du radium étant largement utilisés pour étudier les décharges d'eau souterraine en mer, nous avons travaillé au niveau de plusieurs résurgences d'eau douce le long du littoral Méditerranéen français (étang de La Palme, étang de Salses-Leucate, étang de Thau, Calanques de Marseille) et utilisé nos outils géochimiques pour détecter les **résurgences sous-marines**, étudier le devenir de ces eaux une fois dispersées en mer ou dans les étangs, quantifier les flux d'eau associés à ces systèmes et tenter d'estimer le temps de résidence des eaux des étangs (collaboration avec T. Stieglitz, JCU Australie, Poste Rouge OMP).

Ces études ont pu être menées à bien grâce à des **développements analytiques** que nous avons conduits en amont. Nous avons notamment créé en 2007 le laboratoire souterrain de mesure des faibles radioactivités **LAFARA**, localisé à Ferrières dans l'Ariège (Pyrénées). Ce laboratoire est désormais reconnu comme une **plate-forme d'analyses de l'OMP** et fait partie du **réseau européen** de laboratoires souterrains **CELLAR**. Le bruit de fond obtenu par les deux spectromètres gamma en fonctionnement dans ce laboratoire est particulièrement bas, ce qui nous permet d'analyser la très faible radioactivité présente dans nos échantillons. De plus, nous nous sommes équipés d'un **RaDeCC** (Radium Delayed Coincidence Counter) qui nous permet d'analyser les activités ^{223}Ra, ^{224}Ra et ^{227}Ac de nos échantillons. Les analyses de l'^{227}Ac, élément particulièrement rare dans l'océan, ont été conduites en collaboration avec W. Geibert (Université d'Edimbourg, projet d'échange ALLIANCE). Grâce à ces développements, nous avons pu participer aux exercices internationaux d'**intercalibration GEOTRACES** pour les isotopes ^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra et ^{228}Ra. Cette capacité analytique nous a également permis d'effectuer des comparaisons entre des analyses réalisées au moyen de différents instruments (^{226}Ra : MC-ICP-MS *versus* spectrométrie gamma ; ^{223}Ra et ^{224}Ra : RaDeCC *versus* spectrométrie gamma). Ces différents exercices ont permis de valider les mesures que nous effectuons.

Enfin, bien que le radium soit largement utilisé pour tracer les masses d'eau, étudier le mélange et les SGD, ou encore comme outil de datation, le **cycle du radium** n'est pas encore totalement compris. En particulier, très peu d'études ont été menées jusqu'à présent sur la phase particulaire susceptible d'incorporer du radium dans l'océan. Nous avons donc cherché à étudier le radium porté par cette phase particulaire, en analysant à la fois les particules en suspension et les particules collectées par les pièges à particules. Nous avons ainsi pu apporter des informations nouvelles sur les échanges de radium entre la phase dissoute et les particules dans l'océan. Dans les différents bassins océaniques que nous avons étudiés, nous avons notamment caractérisé le rôle potentiel des Acanthaires dans le cycle du radium. Enfin, les informations que nous avons obtenues dans l'océan actuel - notamment en ce qui concerne le rapport **^{226}Ra/Ba** - sont importantes car elles permettent de mieux contraindre les outils que nous utilisons pour étudier l'océan actuel et l'océan passé (ex : datation par le rapport ^{226}Ra/Ba).

Mots clés : Géochimie marine ; Interface continent-océan ; Traceurs géochimiques ; Cycle du radium ; Cycle du baryum ; Circulation océanique ; Mélange horizontal ; Mélange vertical ; SGD ; Flux de particules dans la colonne d'eau ; Echanges dissous-particulaire ; Isotopes du radium ; Actinium-227 ; Spectrométrie gamma bas niveau ; MC-ICP-MS ; RaDeCC.

SOMMAIRE

CHAPITRE I : Introduction/ Objectifs scientifiques …… p. 11
I. QUESTIONS SCIENTIFIQUES ETUDIEES p. 12
1. Echanges à l'interface Continent-Océan p. 12
2. Transfert des éléments chimiques au sein de la colonne d'eau océanique p. 15
II. LES TRACEURS RADIOACTIFS NATURELS p. 17
III. ISOTOPES DU RADIUM et ^{227}Ac : TRACEURS DE LA CIRCULATION
ET DU MELANGE DANS L'OCEAN p. 18
1. Estimation des coefficients de mélange K_h et K_z p. 20
2. Estimation de l'âge des masses d'eau p. 21

CHAPITRE II : Méthodes/ Exercices d'intercalibration …….. p. 23
I. CAMPAGNES OCEANOGRAPHIQUES p. 24
II. DEVELOPPEMENTS ANALYTIQUES p. 26
1. Instruments de mesure p. 26
1.1. LAFARA : un nouveau laboratoire souterrain de mesure des faibles radioactivités p. 26
1.1.1 Description des spectromètres gamma bas niveau p. 28
1.1.2 Fonctionnement des détecteurs en mode automatique p. 29
1.1.3 Bruit de fond obtenu au laboratoire souterrain LAFARA p. 32
1.1.4 Analyses conduites à LAFARA p. 34
1.1.5 Fonctionnement et gestion de LAFARA p. 35
1.1.6 Mesure de la radioactivité à l'OMP : Projets d'infrastructure p. 36
1.2 Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC) p. 38
2. Exercices d'intercomparaison p. 40
2.1 RaDeCC *versus* spectrométrie gamma p. 41
2.2 MC-ICP-MS (Multi Collector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
versus spectrométrie gamma p. 43
2.3 Exercices d'intercalibration internationaux GEOTRACES p. 45

CHAPITRE III : Contribution à une meilleure compréhension du cycle du radium
dans l'océan ……. p. 51
I. Problématique p. 52
II ^{226}Ra et Ba : Etat de l'art p. 53
III. RÉSULTATS p. 56
1. Etude des rapports ^{226}Ra/Ba (dissous, particulaire) p. 56

2. Etude des rapports $^{228}Ra/^{226}Ra$ (dissous, particulaire) p. 63
3. Implications pour la datation par le rapport $^{226}Ra/Ba$ p. 66
4. Conclusions p. 69

CHAPITRE IV : Echanges côte-large, traçage de la circulation et du mélange dans l'océan …….. p. 71
I. Etude de la fertilisation naturelle en fer au large des îles Kerguelen p. 72
1. Etat de l'art p. 72
2. Le projet KEOPS (2005) p. 74
3. Circulation des masses d'eau et mélange sur le Plateau de Kerguelen p. 75
II. Etude du panache de l'Amazone p. 81
1. Etat de l'art p. 81
2. Le projet AMANDES p. 83
3. Les isotopes du radium dans le panache de l'Amazone p. 85
III. Etude des décharges d'eau souterraine en Mer Méditerranée p. 89
1. Etat de l'art p. 89
2. Projet CYMENT (RTRA) p. 92
2.1. Validation de l'imagerie satellitaire en infra-rouge thermique (TIR) pour détecter les sites de décharge d'eau souterraine en mer p. 92
2.2 Détection et quantification des flux de décharge d'eau souterraine en mer grâce aux traceurs géochimiques p. 94
IV Autres projets en cours p. 97

CHAPITRE V : Encadrement des étudiants ……. p. 99

CHAPITRE VI : Conclusion générale et perspectives …… p. 105
I CONCLUSION p. 106
II PERSPECTIVES p. 109

Références citées dans le texte ……. p. 113

ANNEXES ……. p. 121
- Listes des projets p. 122
- *Curriculum Vitae* synthétique p. 124
- *Curriculum Vitae* détaillé p. 125
- Liste des articles scientifiques (revues de rang A) p. 135

CHAPITRE I :

INTRODUCTION /

OBJECTIFS SCIENTIFIQUES

I. QUESTIONS SCIENTIFIQUES ETUDIEES

Depuis 2002, mon travail s'inscrit dans les thématiques de recherche de l'équipe de Géochimie Marine du LEGOS et vise plus particulièrement à :

(i) Tracer, caractériser et quantifier les flux d'éléments chimiques échangés entre les continents et l'océan ouvert,

(ii) Etudier les flux d'éléments chimiques transférés au sein de la colonne d'eau de l'océan ouvert (flux particulaire vers le sédiment profond ; flux d'éléments dissous issus des sédiments profonds ; échanges entre phases dissoute et particulaire).

Pour étudier ces questions scientifiques, j'utilise des traceurs géochimiques et notamment les éléments radioactifs naturels issus des familles radioactives de l'^{238}U, ^{235}U et du ^{232}Th. Ces traceurs géochimiques portent des informations essentielles - souvent difficiles à obtenir par d'autres biais - qui permettent de contraindre ces échanges :

(i) Estimation des coefficients de mélange horizontal (K_h) et vertical (K_z) qui sont indispensables pour estimer les flux d'éléments chimiques échangés entre la côte et le large ou au sein de la colonne d'eau océanique,

(ii) Traçage des eaux qui sont entrées en contact avec les sédiments marins et reconstitution du trajet des masses d'eau océaniques,

(iii) Estimation du temps de transit de ces masses d'eau ; estimation du temps de résidence d'eaux au-niveau d'un domaine,

(iv) Détection des SGD (« Submarine Groundwater Discharge ») et quantification des flux d'eau associés à ces systèmes,

(v) Caractérisation des processus d'agrégation et désagrégation dans la colonne d'eau océanique et identification de l'origine des particules dans la colonne d'eau,

(vi) Estimation de la vitesse de chute des particules dans la colonne d'eau.

1. Echanges à l'interface Continent-Océan

L'interface entre les continents et les océans constitue une zone clé d'échange d'éléments chimiques et de matière. Les flux d'éléments chimiques (sels nutritifs, éléments limitants, contaminants) issus des continents ou des marges continentales (sédiments déposés au niveau du plateau continental et du talus continental) ont un impact sur la composition chimique de l'océan et sur les écosystèmes. En particulier, ces flux d'éléments chimiques peuvent favoriser ou au contraire inhiber le développement du phytoplancton qui joue un rôle

majeur dans le contrôle des concentrations en CO_2 de l'atmosphère. Les régions côtières subissent notamment une pression démographique sans précédent (60 % de la population mondiale vit à moins de 100 km de la mer). Cette pression se traduit par des apports d'éléments chimiques anthropiques à l'océan côtier toujours plus importants qui fragilisent cette zone clé (tourisme, aquaculture). D'un point de vue sociétal, il apparaît également important d'étudier les échanges d'éléments chimiques (sels nutritifs, éléments limitants, contaminants) entre les continents et les océans et d'évaluer l'impact que ces échanges ont sur l'océan côtier.

Les fleuves, les sédiments des marges continentales et les décharges d'eau souterraine ou SGD (« Submarine Groundwater Discharge ») constituent des vecteurs d'éléments chimiques pour l'océan (Figure 1). Les fleuves apportent à l'océan des éléments chimiques - sous forme particulaire et dissoute - issus des processus d'érosion qui s'opèrent en amont. De nombreuses réactions chimiques se produisent dans les estuaires au-niveau du gradient de salinité (précipitation, désorption, adsorption, agrégation, désagrégation, floculation, diffusion depuis les sédiments), réactions qui vont contrôler le devenir des éléments chimiques au sein de l'océan.

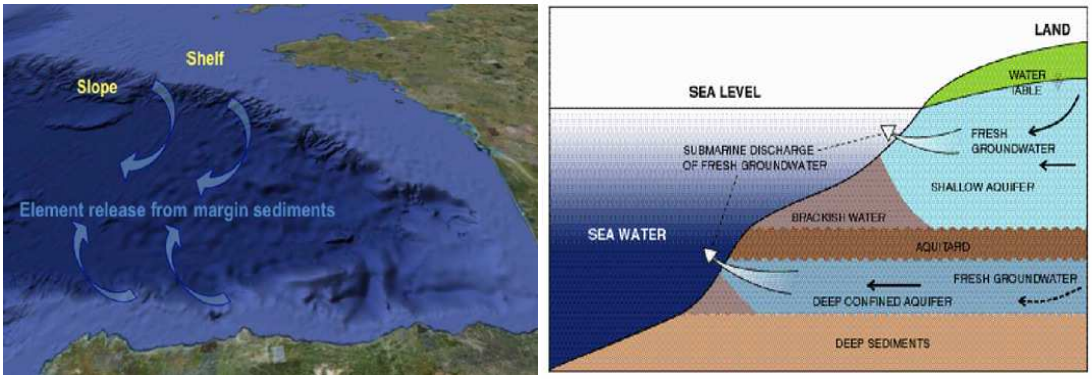


Figure 1 : Schémas illustrant les échanges d'éléments chimiques qui existent entre la côte et l'océan ouvert ; Figure de gauche : échanges au-niveau des sédiments des marges continentales (*in* Jeandel et al., 2011) ; Figure de droite : échanges d'éléments chimiques associés aux SGD, « Submarine Groundwater Discharge » (*in* Burnett et al., 2006).

D'autre part, les sédiments déposés sur les marges continentales sont le siège d'un échange d'éléments chimiques avec l'océan (eg. Jeandel et al., 2011 ; Figure 1). De nombreuses réactions chimiques se produisent au niveau des marges - aussi bien dans la colonne d'eau qu'au niveau des sédiments - qui font que les sédiments se comportent soit comme un terme source d'éléments chimiques pour l'océan soit comme un terme puits, les éléments chimiques s'accumulant alors dans les sédiments. Le terme de « Boundary

Exchange » a été introduit pour caractériser ce concept d'échange d'éléments chimiques qui a lieu au-niveau des marges (Santschi et al., 1999 ; Lacan et Jeandel, 2005). Au niveau de ces régions, certains éléments chimiques réactifs vis-à-vis des particules sont préférentiellement soustraits de la colonne d'eau (« Scavenging ») en raison du flux particulaire plus important à proximité des côtes. Bacon (1988) a ainsi introduit le concept de « Boundary Scavenging » pour caractériser ce processus. Le long des côtes, les éléments chimiques peuvent également être apportés à l'océan via les résurgences d'eau douce sous-marines (Moore, 1996 ; Charette et al., 2001 ; Burnett et al., 2006). L'eau douce des aquifères continentaux peut ainsi parvenir directement en mer sous la forme de fleuve sous-marin comme c'est le cas dans les environnements karstiques ou de façon plus diffuse en percolant au travers des sédiments (Moore, 1996 ; Rama et Moore, 1996 ; Charette et al., 2001 ; Stieglitz, 2005 ; Dulaiova et al., 2006 ; Burnett et al., 2006 ; Fleury et al., 2007 ; Swarzenski, 2007 ; Beck et al., 2007 ; Garcia-Solsona et al., 2008a ; Beck et al., 2008 ; Ollivier et al., 2008 ; Garcia-Solsona et al., 2010 ; Gattacceca et al., 2011). L'eau douce issue des aquifères continentaux peut ainsi rencontrer l'eau de mer salée qui pénètre dans le sédiment au niveau des sédiments côtiers (Figure 1). Par analogie avec ce qui se passe au niveau des estuaires, il existe par conséquent des « estuaires souterrains » (« subterranean estuary ») - terme donné par Billy Moore - qui sont le siège d'un mélange entre l'eau douce issue des continents et l'eau de mer et par conséquent d'un échange d'éléments chimiques avec l'océan (Moore, 1999). Le concept de SGD (« Submarine Groundwater Discharge » a été introduit pour définir à la fois le flux d'eau douce qui parvient directement en mer (résurgence sous-marine) et le flux d'eau saumâtre qui résulte de l'interaction entre l'eau salée qui recircule dans les sédiments et l'eau douce issue d'un aquifère continental (Moore, 1996 ; Rama et Moore, 1996 ; Swarzenski, 2007). Les SGD peuvent présenter des concentrations élevées en certains éléments chimiques tels que les sels nutritifs (Charette et al., 2001 ; Garcia-Solsona et al., 2010) ou les contaminants tels que le mercure par exemple (Bone et al. 2007). Ces apports peuvent avoir un impact sur les écosystèmes côtiers (ex : développement de phytoplancton toxique ; Lee et Kim et al., 2006).

Dans le cadre des recherches que je mène depuis une dizaine d'années, j'ai ainsi cherché à tracer et quantifier les transferts d'éléments chimiques des continents vers l'océan « ouvert » au niveau de différentes régions océaniques soumises à des apports d'éléments chimiques variés, apports qui se faisaient principalement soit *via* :

- les <u>sédiments</u> des marges continentales : Plateau des Kerguelen (projet KEOPS I),
- les <u>fleuves</u> : Estuaire de l'Amazone (étude du devenir du panache de l'Amazone dans l'Océan Atlantique ; ANR AMANDES) ou

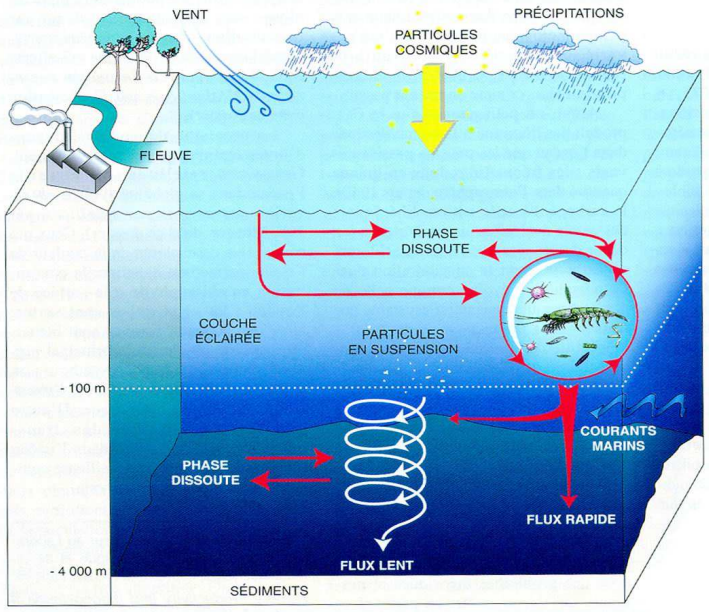
- les SGD : Décharges d'eau souterraine en mer le long des côtes françaises de la Méditerranée (RTRA CYMENT).

Ces études ont été conduites la plupart du temps en appliquant une approche « multi-traceurs ». Dans les projets tels que AMANDES et KEOPS I (mais également KEOPS II et SOLWARA), nous avons cherché à analyser aux mêmes stations (et si possible dans les mêmes échantillons) un maximum de traceurs géochimiques, ceci afin de contraindre la région d'étude et de répondre au mieux aux questions scientifiques. Une large palette de traceurs est analysée par les chercheurs de l'équipe de Géochimie Marine du LEGOS (Catherine Jeandel, François Lacan et moi-même) : isotopes du Nd, terres rares, isotopes du Fe, ^{231}Pa, ^{230}Th, isotopes du Ra, ^{227}Ac analysés dans les phases dissoutes et particulaires apportent des informations à la fois uniques et complémentaires. Cette approche est celle mise en oeuvre dans le programme international GEOTRACES (www.Geotraces.org).

2. Transfert des éléments chimiques au sein de la colonne d'eau océanique

Dans la zone euphotique, les éléments chimiques (sels nutritifs, éléments traces) sont soustraits de la colonne d'eau par le phytoplancton qui est capable de constituer sa propre matière organique (Figure 2). Cette matière est ensuite exportée de la couche de surface - principalement via les fécès du zooplancton - et parvient éventuellement aux sédiments profonds. L'activité de reminéralisation par les bactéries présentes dans la colonne d'eau remet dans le milieu des éléments sous forme dissoute. La dissolution de parties dures (carbonate de calcium, silice biogène) au cours de la chute des particules dans la colonne d'eau apporte également des éléments chimiques sous forme dissoute. Des processus de précipitation, adsorption/désorption, agrégation/désagrégation peuvent également avoir lieu. Les particules marines présentant des tailles et des densités différentes, elles ne chutent pas avec la même vitesse (Figure 2). La dynamique des particules au sein de la colonne d'eau est donc particulièrement complexe. Les échanges entre phase dissoute et particulaire le sont également. Il est important d'étudier la dynamique et le devenir des particules tout au long de leur chute dans la colonne d'eau ainsi que les échanges qui existent entre les phases dissoute et particulaire, ceci afin de comprendre comment les éléments chimiques (et notamment le carbone) sont transférés de la couche de surface des océans vers les sédiments profonds. Des éléments chimiques peuvent également diffuser ou être relâchés des sédiments profonds. Ces

éléments peuvent ensuite être ramenés vers les couches de surface et favoriser ainsi le développement du phytoplancton. Je cherche également à tracer et à quantifier ces flux d'éléments chimiques issus des profondeurs de l'océan.



1. Origines et distributions des particules marines. Les plus petites d'entre elles, les colloïdes, font un centième de micromètre (soit 10^{-8} mètre) et les plus gros agrégats atteignent des dizaines de millimètres. La taille des particules et la densité et la viscosité de l'eau déterminent leur vitesse de chute, vitesse comprise entre 0 (pour les colloïdes) et 1 000 mètres par jour (pour les gros agrégats).

Figure 2 : Schéma représentant les différents flux d'éléments chimiques existant au sein de la colonne d'eau océanique : flux particulaire vers le sédiment profond (lent, rapide) ; flux vers la phase particulaire ; flux vers la phase dissoute (Figure tirée de Dandonneau et Jeandel, 2002).

Au cours de ces 10 ans de recherche, j'ai cherché à étudier les flux de matière au sein de la colonne d'eau océanique ainsi que les échanges d'éléments chimiques (et notamment du radium) entre les phases dissoute et particulaire. J'ai travaillé sur différentes colonnes d'eau océaniques du globe (OFP Bermudes, DYFAMED Méditerranée, JPAC Pacifique Nord, ALOHA Hawaii, KEOPS Plateau des Kerguelen). Dans ces différentes régions, j'ai cherché à apporter des informations sur la dynamique des particules lors de leur chute vers le sédiment profond (particules en suspension *versus* grosses particules collectées par les pièges) ainsi que sur les échanges dissous-particulaire au sein de la colonne d'eau océanique. Des séries temporelles (« Time Series ») ont pu être étudiées (OFP Bermudes ; DYFAMED Méditerranée). Plus généralement, ces études visaient à apporter des informations sur le cycle du radium (et du baryum, analogue chimique du radium) dans l'océan, la phase particulaire du radium ayant auparavant été très peu étudiée. Une meilleure compréhension du cycle du

radium dans l'océan permet *in fine* de mieux contraindre les outils que nous utilisons pour étudier l'océan actuel et l'océan passé.

II. LES TRACEURS RADIOACTIFS NATURELS

Les familles radioactives de l'uranium-238, uranium-235 et thorium-232 naturellement présentes dans l'environnement fournissent une large palette d'outils particulièrement utiles pour étudier l'océan (Figure 3). Les descendants générés au sein de ces familles présentent des périodes radioactives (du jour au milliard d'années) et des propriétés chimiques très différentes qui permettent d'étudier des processus sur des échelles spatiales et temporelles très variées (Broecker et Peng, 1982 ; Ivanovitch, 1982).

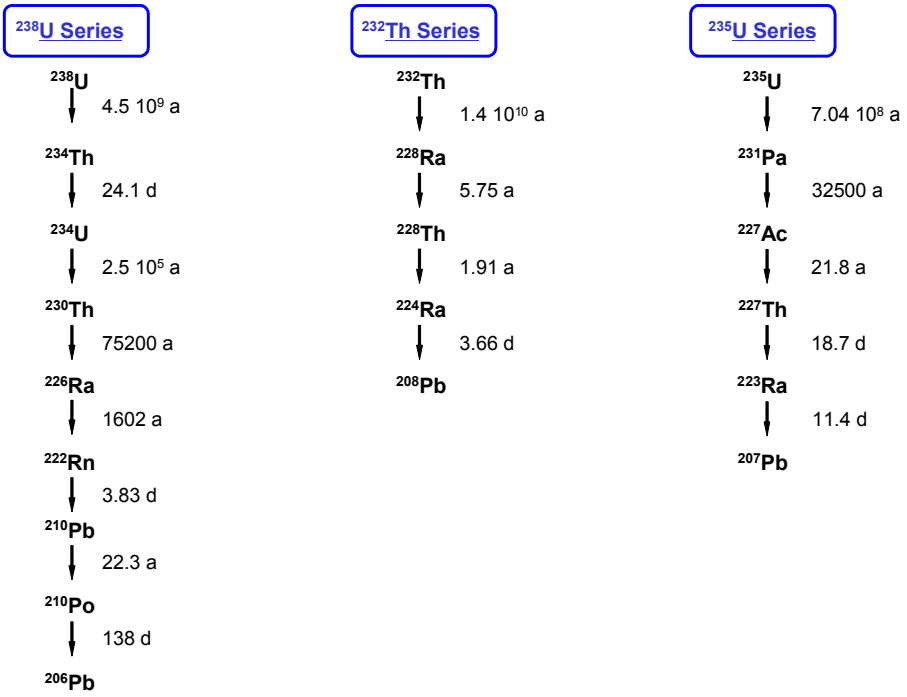


Figure 3 : Familles radioactives naturelles de ^{238}U, ^{232}Th et ^{235}U
(tous les descendants ne sont pas représentés sur ce schéma).

Les éléments radioactifs non réactifs vis-à-vis des particules ou « solubles » restent dans la colonne d'eau océanique et peuvent ainsi être utilisés comme des traceurs conservatifs (à la manière de colorants dispersés dans l'océan). Ces éléments permettent de suivre les courants océaniques (ex : isotopes du Ra), de chronométrer le temps de transit des masses d'eau (ex : isotopes du Ra), d'étudier le mélange dans l'océan (ex : ^{228}Ra, ^{227}Ac, ^{7}Be), de quantifier les flux de décharge d'eau souterraine en mer (ex : isotopes du Ra, Rn) etc... A

l'inverse, les éléments réactifs vis-à-vis des particules s'adsorbent sur les particules marines et sont retirés de la colonne d'eau. Ces éléments permettent ainsi de suivre la dynamique des particules dans l'océan et fournissent des informations précieuses comme la vitesse de chute des particules (ex : ^{230}Th), le flux de carbone exporté de la zone euphotique (ex : ^{234}Th) etc... Une fois accumulés au niveau du sédiment profond, ces radioéléments (ex : ^{210}Pb, ^{230}Th, ^{226}Ra) sont particulièrement utiles (i) pour dater les sédiments marins, étape préalable indispensable avant toute reconstruction des conditions climatiques passées, (ii) pour caractériser et quantifier l'activité de bioturbation qui est le mélange à l'interface eau-sédiment généré par les organismes benthiques (ex : ^{210}Pb, ^{234}Th, ^{228}Th), (iii) pour quantifier les flux de matière apportés latéralement par les courants marins (ex : ^{230}Th) ou encore (iv) pour reconstituer les variations de production exportée passées (ex : ^{231}Pa/ ^{230}Th) etc...

III. ISOTOPES DU RADIUM et ^{227}Ac : TRACEURS DE LA CIRCULATION ET DU MELANGE DANS L'OCEAN

Depuis 2002, j'ai plus particulièrement mené des études dans la colonne d'eau océanique en utilisant les isotopes du radium (analysés aussi bien dans la phase dissoute que dans la phase particulaire) et plus récemment en utilisant un nouveau traceur, l'actinium-227. Le radium présente l'avantage d'avoir quatre isotopes qui ont des périodes radioactives variées permettant de travailler sur différentes échelles de temps et d'espace (^{223}Ra : 11.4 jours ; ^{224}Ra : 3.7 jours ; ^{228}Ra : 5.8 ans ; ^{226}Ra : 1600 ans). Les isotopes du radium et l'actinium-227 (^{227}Ac : 21.8 ans) sont apportés à l'océan principalement par diffusion depuis les sédiments des marges continentales et depuis les sédiments profonds, après avoir été produits dans les sédiments par la décroissance radioactive de leurs pères respectifs : isotopes du thorium (^{227}Th, ^{228}Th, ^{232}Th, ^{230}Th) et ^{231}Pa. Si les études impliquant les isotopes du radium sont nombreuses, les profils verticaux d'^{227}Ac restent rares (6 articles publiés à ce jour seulement), en raison de la difficulté de mesurer les concentrations particulièrement faibles de cet isotope dans l'océan : il y a en effet seulement 8.4 kg d'^{227}Ac dans tout l'océan (ce qui correspond à des concentrations de 830 à 83 000 atomes/ L d'eau de mer ; Geibert et Vöge, 2008). Le RaDeCC (Radium Delayed Coincidence Counter) permet d'effectuer de telles mesures (Shaw et Moore, 2002 ; Geibert et al., 2008).

Les masses d'eau qui entrent en contact avec les sédiments (sédiments des marges ou sédiments profonds) se chargent donc en radium et en ^{227}Ac. Le mélange diffusif et/ou

l'advection dans l'océan vont donc générer un gradient de radium et ^{227}Ac en dispersant cet enrichissement, soit horizontalement, soit verticalement (Figure 4). La présence de radium dans une masse d'eau au large indique donc que cette masse d'eau est entrée en contact avec les sédiments des marges (ce qui lui a permis de s'enrichir en radium). On peut ainsi suivre une masse d'eau qui se détache des marges en suivant cet enrichissement en Ra, ce qui fournit des informations sur le trajet de ces masses d'eau (Rutgers van der Loeff et al., 1995 ; Schmidt et Reyss, 1996). En étudiant la décroissance radioactive des isotopes de Ra de long de son trajet, on peut chronométrer le temps de parcours des masses d'eau.

Les enrichissements de Ra et d'^{227}Ac peuvent également être transportés depuis les marges vers le large ou depuis le fond vers la surface par le mélange diffusif. Les gradients horizontaux de Ra et les gradients verticaux de Ra et ^{227}Ac peuvent être utilisés pour quantifier les coefficients de mélange horizontaux (K_h) et verticaux (K_z) (Kaufman et al., 1973 ; Sarmiento et al., 1982 ; Nozaki, 1984 ; Moore, 1998 ; Moore, 2000a ; Moore , 2003).

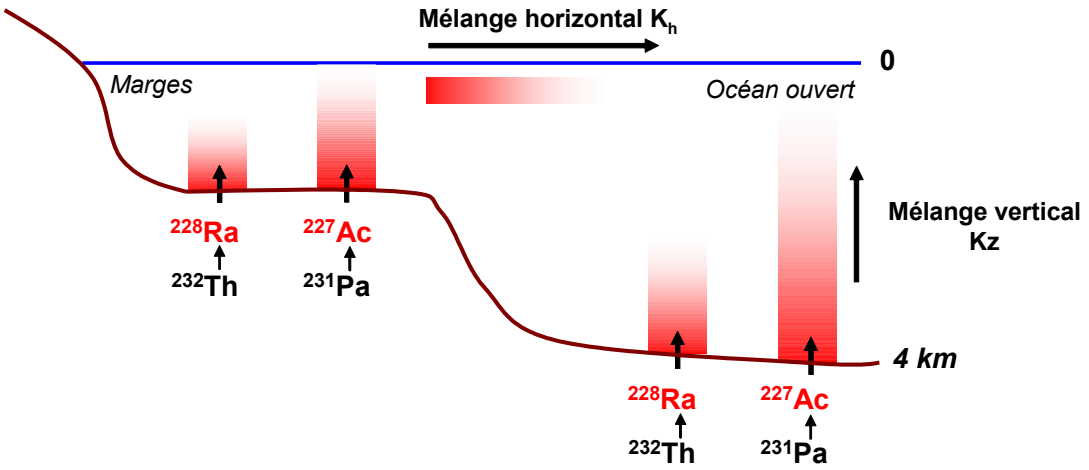


Figure 4 : Schéma illustrant l'enrichissement en radium et en actinium-227 des masses d'eau qui entrent en contact avec des sédiments (sédiments des marges, sédiments profonds) ainsi que la dispersion de ces traceurs avec le mélange diffusif (horizontal ou vertical). L'advection peut également entraîner ces traceurs.

Les concentrations d'^{227}Ac sont plus élevées dans les eaux de fond entrées en contact avec des sédiments profonds (> 2000 m) que ceux déposés sur les plateaux continentaux ; les sédiments profonds ont en effet accumulé davantage de ^{231}Pa - père de l'^{227}Ac - lessivé (« scavenging ») par les particules qui sédimentent dans la colonne d'eau. L'utilisation de l'^{227}Ac est donc plutôt restreinte à l'océan ouvert, tandis que les isotopes du radium peuvent être utilisés aussi bien au niveau côtier qu'au niveau de l'océan ouvert. Les isotopes ^{224}Ra et

^{223}Ra présentant des périodes radioactives particulièrement courtes (^{224}Ra : 3.66 jours ; ^{223}Ra : 11.4 jours), ils ne permettent d'étudier les processus de mélange qu'à proximité immédiate des zones où ces isotopes sont apportés (côte) (Moore, 2000a ; Moore, 2003). Le ^{228}Ra présente une période plus longue (5.8 ans) et permet d'étudier les processus de mélange sur de plus grandes échelles de temps (et donc d'espace), mais cette période radioactive s'avère souvent trop courte lorsque l'on cherche à étudier le mélange vertical au niveau de l'océan du large où le temps de mélange est plus grand que la période radioactive du ^{228}Ra. La période radioactive de l'^{227}Ac (21.8 ans) étant plus longue que celle du ^{228}Ra (5.8 ans), l'actinium se présente donc comme un candidat particulièrement adapté pour quantifier les processus de mélange dans l'océan ouvert (Nozaki, 1984). Enfin, le ^{226}Ra présente une période radioactive particulièrement longue (1600 ans), ce qui fait que la distribution du ^{226}Ra dans l'océan intègre souvent de nombreux processus, en plus du mélange diffusif.

1. Estimation des coefficients de mélange K_h et K_z

En appliquant un modèle simple uni-dimensionnel, les coefficients de mélange K_h et K_z peuvent être calculés (eg. Moore, 1998 ; Moore, 2000a). Dans le cas d'un mélange horizontal, on peut expliquer la variation d'activité A d'un radionucléide (radium dans notre cas) au cours du temps par (i) le mélange diffusif, (ii) l'advection et (iii) la décroissance radioactive :

$$\frac{dA}{dt} = K_h \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - \omega \frac{\partial A}{\partial x} - \lambda A \qquad \text{(équation 1)}$$

Si l'on néglige l'advection et en supposant l'état stationnaire, la solution de l'équation différentielle est :

$$A_x = A_0 \exp\left[-x \sqrt{\frac{\lambda}{K_h}} \right] \qquad \text{(équation 2)}$$

où :

A_x : Activité à la distance x par rapport à la côte,
A_0 : Activité à la côte,
λ : Constante de désintégration radioactive,
K_h : Coefficient de mélange horizontal.

Le coefficient de mélange horizontal peut être facilement déduit en traçant la relation (ln Ra) en fonction de la distance (x) par rapport à la côte, selon :

$$\ln A_x = \ln A_0 - x\sqrt{\frac{\lambda}{K_h}} \qquad \text{(équation 3)}$$

Le coefficient K_h peut donc être calculé à partir de la pente *m* de la droite ainsi obtenue :

$$m = \sqrt{\frac{\lambda}{K_h}}$$

Le même modèle peut être appliqué sur la colonne d'eau océanique pour calculer le coefficient de mélange vertical K_z. La relation (ln Ra) ou (ln ^{227}Ac) est alors tracée en fonction de la profondeur de la colonne d'eau (z) ; les masses d'eau étant enrichies en radium et ^{227}Ac à proximité des sédiments profonds, on considèrera Ra_0 et $^{227}Ac_0$, l'activité au fond de l'océan et Ra_z et $^{227}Ac_z$, l'activité en surface des océans (où les activités Ra et ^{227}Ac sont les plus faibles). De la même façon, l'advection est négligée. Cette dernière hypothèse peut être testée par les mesures effectuées sur le terrain par les physiciens ou par la modélisation. Ces coefficients de mélange (K_h, K_z) peuvent ensuite être utilisés pour quantifier les flux d'éléments chimiques apportés par les continents et les marges à l'océan et par les sédiments profonds à la surface des océans.

2. Estimation de l'âge des masses d'eau

L'âge des masses d'eau peut être déduit en étudiant le long d'un trajet la décroissance radioactive des isotopes du radium individuellement. Il est souvent préférable d'étudier la décroissance radioactive des rapports isotopiques (ex : ^{224}Ra/^{223}Ra ou ^{224}Ra/^{228}Ra) car les rapports ne sont pas affectés par le mélange avec une eau qui ne contient pas de ^{224}Ra et de ^{223}Ra (Moore, 2000b ; Moore et DeOliveira, 2008 ; Dulaiova et al., 2008). Il s'agit de comparer la valeur d'un rapport déterminé au temps *t* dans une masse d'eau et de le comparer à la valeur du rapport déterminé dans cette même masse d'eau au temps initial t_0, selon :

$$\left(\frac{^{224}Ra}{^{223}Ra}\right)_{measured} = \left(\frac{^{224}Ra}{^{223}Ra}\right)_{initial} \cdot \frac{e^{-\lambda_{224}t}}{e^{-\lambda_{223}t}} \qquad \text{(équation 4)}$$

D’où :

$$t = \ln \frac{\left[\frac{^{224}\mathrm{Ra}}{^{223}\mathrm{Ra}}\right]_i}{\left[\frac{^{224}\mathrm{Ra}}{^{223}\mathrm{Ra}}\right]_{\mathrm{obs}}} * \frac{1}{\lambda_{224} - \lambda_{223}}$$

CHAPITRE II :

METHODES /

EXERCICES

D'INTERCALIBRATION

I. CAMPAGNES OCEANOGRAPHIQUES

Le travail de recherche que nous menons nécessite d'effectuer des prélèvements sur le terrain. Au cours de mes années de recherche, j'ai ainsi participé à de nombreuses missions océanographiques qui m'ont fait parcourir les océans Atlantique, Pacifique et Austral ainsi que la Mer Méditerranée sur des bateaux français et étrangers (Figure 5). Ces missions représentent un temps significatif de notre temps de recherche, car en plus du temps effectif passé sur le bateau, il faut également considérer le temps nécessaire à la préparation et au retour de la campagne (mise au point des protocoles de prélèvement et de pré-concentration, préparation du matériel, mise en caisses du matériel, acheminement du matériel ; retour des caisses). Au LEGOS, ces étapes se font en collaboration avec Catherine Pradoux, Marc Souhaut et Vincent Bouvier (AI CNRS dans l'équipe de Géochimie Marine).

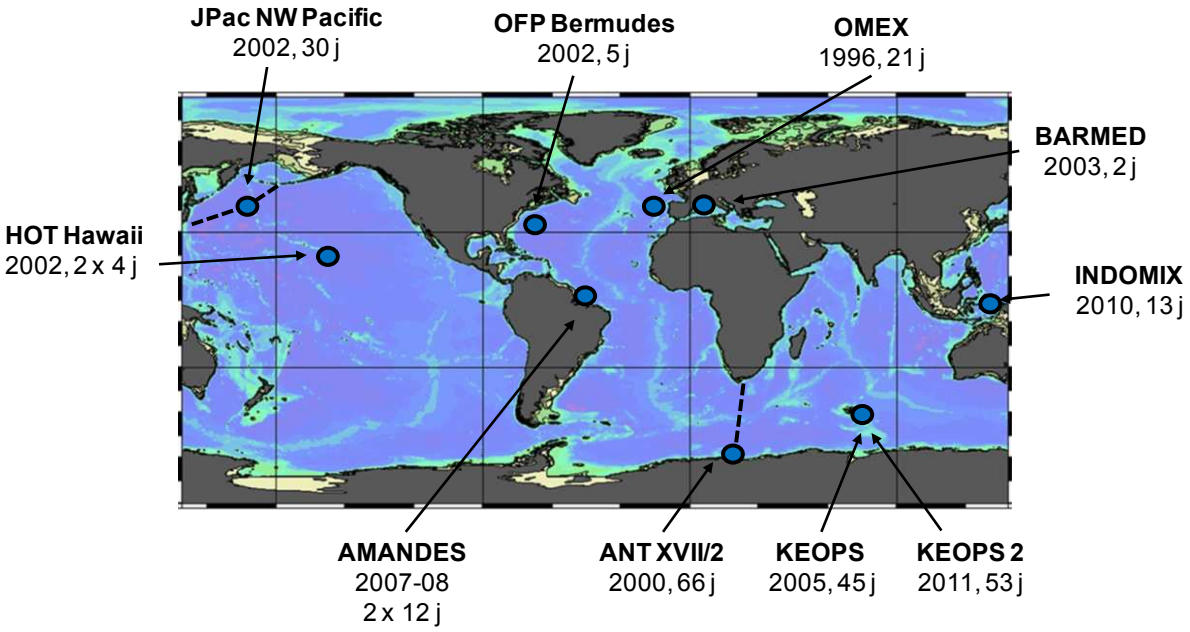


Figure 5 : Missions océanographiques auxquelles j'ai physiquement participé (thèse incluse).

Les milieux que nous étudions présentent des concentrations particulièrement faibles en radioéléments (milieux dilués). A titre d'exemple, les concentrations de ^{228}Ra que nous avons mesurées dans l'Océan Austral sont de l'ordre de l'attogramme (10^{-18} g) par kilogramme d'eau de mer. Les concentrations d'^{227}Ac dans la mer que nous cherchons à mesurer sont de l'ordre de 830 à 83 000 atomes/ L d'eau de mer. Afin d'analyser de telles concentrations, il est indispensable (i) de prélever ou de filtrer de grands volumes d'eau mer et (ii) de disposer d'instruments particulièrement sensibles.

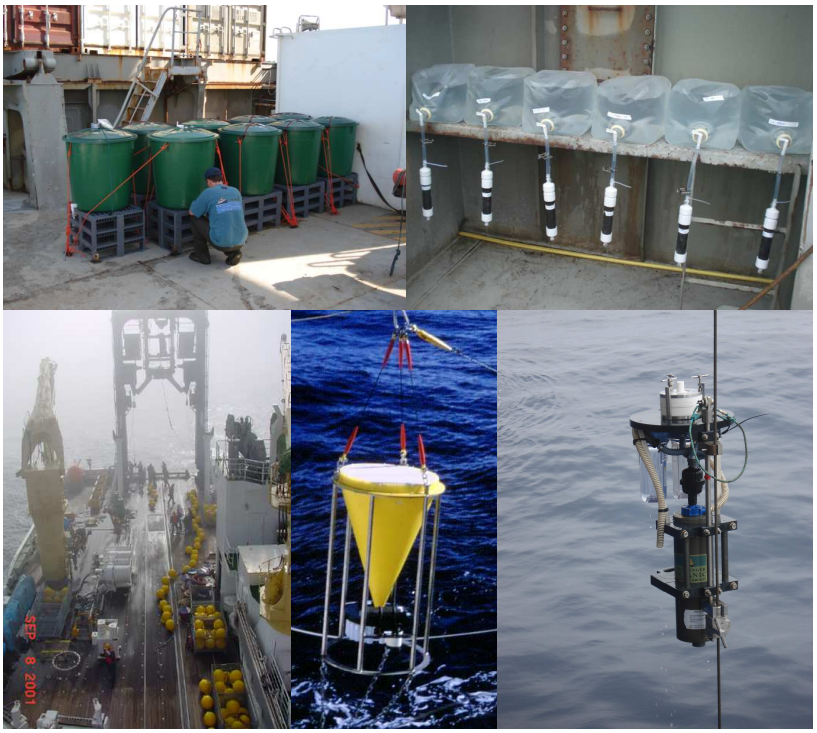


Figure 6 : Pré-concentration des isotopes du radium dans des cuves de 300 L au large de l'Indonésie (projet INDOMIX) ; Filtration d'eau de mer sur des cartouches d'acrylique imprégnées de manganèse (projet INDOMIX) ; Travail sur le pont du navire japonais RV Mirai (JPAC) ; Déploiement d'un piège à particules *McLane®* dans le Pacifique Nord ; Déploiement d'une pompe *in situ Challenger®*, filtre 142 mm au large des Kerguelen (KEOPS II).

Les volumes d'eau de mer que nous prélevons pour analyser nos traceurs sont de l'ordre de 100 litres à plusieurs centaines de litres d'eau afin de pouvoir analyser les quatre isotopes du radium et l'^{227}Ac dans les eaux du large. Ces volumes sont ensuite passés sur des cartouches imprégnées de manganèse qui fixent le radium, l'^{227}Ac ainsi que les isotopes du thorium (Figure 6). Les grosses particules (« sinking particles » ; > 53 µm) sont prélevées au moyen de pièges à particules déployés généralement pendant un an (*pas* de temps des godets entre 1 et 2 semaines). Les particules en suspension (« suspended particles » ; < 53 µm) sont collectées au moyen de pompes (de type McLane® ou Challenger®) qui filtrent l'eau de mer *in situ* (Figure 6). Nous utilisons des filtres de 142 ou 293 mm de diamètre (de type SUPOR® ou VERSAPOR® de porosité 0.8 µm ; ou encore QMA® de porosité 1 µm) qui sont ensuite traités et/ ou analysés au laboratoire.

II. DEVELOPPEMENTS ANALYTIQUES

Nous devons disposer d'instruments particulièrement sensibles pour analyser les faibles concentrations présentes dans nos échantillons et pour repousser les limites de détection. Une partie importante de notre travail consiste donc à développer des instruments capables d'analyser des concentrations aussi faibles et à mettre au point des méthodes de séparation chimique efficaces. Je décris ci-dessous i) le laboratoire souterrain de Ferrières que nous avons créé en 2007 et qui est équipé de deux spectromètres gamma bas niveau et ii) le Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC) du LEGOS, qui a été jusqu'à cette année le seul instrument de ce type en fonctionnement en France. Nous réalisons également des mesures par spectrométrie de masse à multi-collection (MC-ICP-MS).

Je présenterai également dans cette partie les résultats d'exercices d'intercomparaison que nous avons menés entre nos différents instruments de mesure (RaDeCC *versus* spectrométrie gamma ; MC-ICP-MS *versus* spectrométrie gamma ; spectrométrie gamma à Ferrières *versus* spectrométrie gamma à Modane) ainsi que les résultats d'exercices d'intercalibration internationaux réalisés dans le cadre du programme GEOTRACES.

1. Instruments de mesure

1.1. LAFARA : un nouveau laboratoire souterrain de mesure des faibles radioactivités

Nous avons créé le laboratoire LAFARA en 2007. Le laboratoire souterrain LAFARA (pour LAboratoire de mesure des FAibles RAdioactivités) est situé dans les Pyrénées à Ferrières-sur-Ariège, au sud de Foix (coordonnées GPS : 42°55'53 N ; 1°09'43 E), à environ 100 km de Toulouse. Le laboratoire est situé plus précisément dans le tunnel de Ferrières qui appartient à Electricité De France (EDF) qui nous permet d'utiliser gracieusement leur galerie souterraine. Nous avons placé deux spectromètres gamma dans le tunnel à environ 100 m de l'entrée (Figure 7). La couche de roche au dessus de nos détecteurs est d'environ 85 m (schistes du Carbonifère), ce qui correspond à 215 mètres équivalent eau (m w.e.). Les deux détecteurs et les équipements associés au laboratoire sont placés dans un algéco renforcé de 3,5 m x 2,2 m capable de supporter l'ensemble des équipements (notamment les châteaux de plomb), soit 2 t m^{-2} (Figure 7). Il existe relativement peu de laboratoires similaires en France et plus généralement dans le monde. Le laboratoire LAFARA constitue avec le Laboratoire Souterrain de Modane (LSM, Tunnel du Fréjus ; IN2P3/CEA ; Reyss et al., 1995) et le

Laboratoire souterrain du Roule (Cherbourg, IRSN/ Marine Nationale) les seuls laboratoires de mesure des faibles radioactivités en France protégés naturellement par une épaisseur de roche.

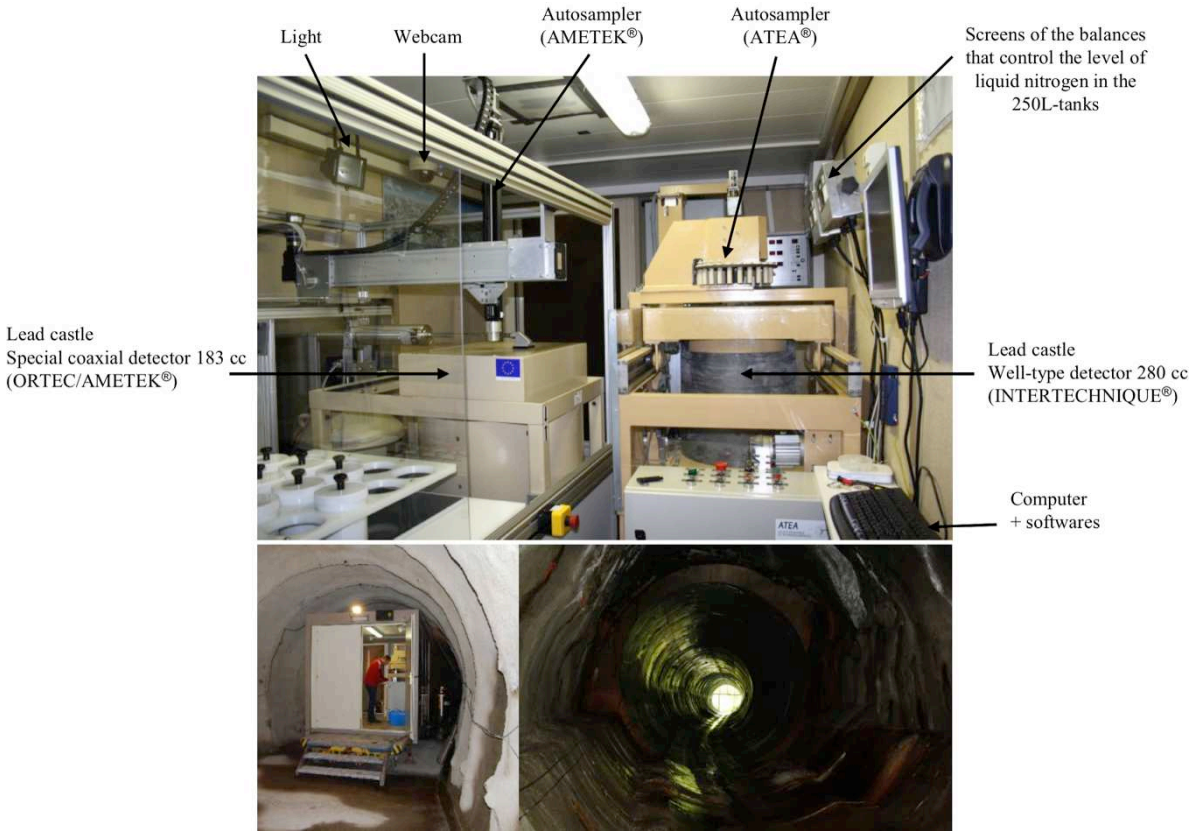


Figure 7 : Photos montrant l'algéco installé dans la galerie EDF de Ferrières et les équipements associés aux deux spectromètres gamma bas niveau en fonctionnement dans le laboratoire souterrain LAFARA (van Beek et al., in press).

Deux spectromètres gamma sont actuellement en fonctionnement dans le laboratoire souterrain de Ferrières. La particularité de nos détecteurs est qu'ils sont fabriqués avec des matériaux sélectionnés pour leur très faible radioactivité. Cette particularité induit un coût supplémentaire à l'achat par rapport à un détecteur classique mais permet *in fine* de diminuer significativement le bruit de fond et par conséquent de gagner en sensibilité. Nous cherchons également à diminuer au maximum la contribution des rayonnements ambiants susceptibles d'impacter le cristal de germanium et qui par conséquent augmentent le bruit de fond. Placés sous 215 m w.e., les détecteurs sont ainsi protégés naturellement des rayonnements cosmiques incidents (neutrons, muons, gammas). Nous possédons en outre des châteaux de plomb très faiblement radioactifs qui protègent les deux détecteurs des rayonnements gamma générés par la roche. Enfin, les activités de radon - gaz radioactif naturel - dans le tunnel sont relativement

peu élevées. Je décris ci-dessous les différents instruments et équipements que nous avons installés dans le laboratoire souterrain. Le laboratoire s'est équipé progressivement entre 2007 et 2012. Ces développements, qui ont accompagné la montée en puissance de LAFARA au cours de ces cinq années, ont demandé beaucoup de temps et d'énergie. C'est l'investissement sans réserve sur le terrain de Marc Souhaut, Michael Bourquin, Bruno Lansard et moi-même (tous rattachés au LEGOS) qui a permis de parvenir à la structure telle qu'elle existe aujourd'hui. Pierre Jean et Peter von Ballmoos, spécialistes des cristaux de germanium à l'IRAP (OMP) fournissent également une aide technique précieuse.

1.1.1 Description des spectromètres gamma bas niveau

Le premier spectromètre que nous avons acquis est un cristal de germanium de type puits, de haute efficacité. Le volume du cristal de germanium est de 280 cm^3 (équivalent à 1,5 kg de germanium). Le diamètre et la profondeur du puits sont 15 et 50 mm, respectivement. Ce détecteur conçu par la société INTERTECHNIQUE® a été livré en 1989 au groupe PECHINEY® installé à Mercus-Garrabet dans les Pyrénées ariégeoises. Cette société a utilisé pendant une quinzaine d'années ce détecteur gamma pour contrôler la pureté de l'aluminium qu'ils produisaient en analysant les concentrations en U et Th qu'il contenait. Ce détecteur puits est protégé par un château de plomb de 15 cm d'épaisseur présentant une faible radioactivité (faible activité en plomb-210 radioactif). En 2007, nous avons acheté d'occasion le détecteur et le château de plomb à la compagnie PECHINEY® qui délocalisait ses activités, grâce à un co-financement (BQR de l'Université Paul Sabatier 2006/ BQR OMP 2007 ; 24 k€). Nous avons récupéré dans l'opération l'algéco renforcé et un passeur automatique d'échantillons adapté à ce détecteur. PECHINEY® avait placé cet algéco dans la galerie EDF de Ferrières. Nous avons donc gardé ce site pour notre propre fonctionnement. Nous avons pour cela établi une convention avec EDF. Chaque année, un plan de prévention est signé ente les différentes parties.

Le deuxième détecteur est un spectromètre récent que nous avons acheté au cours de l'année 2011. C'est un détecteur spécial conçu conjointement par ORTEC/AMETEK® et Jean-Louis Reyss (LSCE, LSM). Ce détecteur est un détecteur coaxial de germanium haute pureté (série GEM-FX). Le cristal de germanium a un diamètre de 85 mm et une longueur de 32,2 mm, ce qui équivaut à un volume de germanium de 183 cm^3 (soit environ 1 kg de germanium). Le capot du détecteur est composé de carbone, ce qui permet de couvrir une large gamme d'énergies (de 10 keV à 2700 keV). La résolution de ce détecteur est particulièrement élevée. La résolution (FWHM) à 122 keV est de 0,669 keV et celle à 1,33

MeV est de 1,65 keV. L'efficacité relative à 1,33 MeV a été déterminée à 55 % en utilisant une source de ^{60}Co. La particularité de ce détecteur réside dans le fait qu'un morceau de plomb archéologique (qui ne contient donc pas de ^{210}Pb) a été inséré sous le cristal de germanium, ceci afin de diminuer le bruit de fond associé au détecteur lui-même. De nombreux matériaux ont été également sélectionnés après analyse au Laboratoire Souterrain de Modane (colle, vis, carbone, aluminium). Ce détecteur entièrement équipé a été acquis grâce à un co-financement FEDER 2009 / Appel d'Offre du CS de l'Université Paul Sabatier 2008/ ANR AMANDES (154 k€).

Nous utilisons les standards RGU-1 et RGTh-1 fournis par l'AIEA (Agence Internationale de l'Energie Atomique) qui sont des poudres présentant des activités ^{238}U/^{235}U et ^{232}Th à l'équilibre séculaire afin de déterminer l'efficacité de détection associée aux énergies des gammas produits par les descendants de ^{238}U, ^{235}U et ^{232}Th (principalement, ^{210}Pb, ^{234}Th, ^{226}Ra, ^{223}Ra, ^{214}Pb, ^{214}Bi, ^{228}Ac, ^{212}Bi, ^{208}Tl). Nous utilisons également le Standard #375 fourni par l'AIEA, ceci afin de déterminer l'efficacité de détection pour ^{137}Cs et ^{40}K.

1.1.2 Fonctionnement des détecteurs en mode automatique

Comme (i) les deux spectromètres gamma sont situés à 100 km de notre laboratoire le LEGOS et (ii) aucun technicien n'est présent sur place en permanence, nous avons dû mettre en place des équipements qui permettent aux détecteurs de fonctionner de manière autonome ainsi que des systèmes qui contrôlent le bon fonctionnement des instruments et équipements. Je décris ci-dessous les différents équipements que nous avons ainsi installés dans le laboratoire souterrain LAFARA. Ce mode de fonctionnement est, à ma connaissance, unique, les autres laboratoires souterrains existant dans le monde disposant de personnel sur place en permanence pour assurer la maintenance des détecteurs et le changement des échantillons à analyser.

Passeurs automatiques d'échantillons : Nos deux détecteurs sont équipés de passeurs automatiques d'échantillons (Figure 7). Les passeurs sont relativement peu utilisés en spectrométrie gamma ; dans notre cas, il est clair que cet équipement est indispensable. Les passeurs automatiques sont capables d'ouvrir le château de plomb, de remplacer les échantillons et de lancer l'analyse des échantillons. Les deux passeurs que nous utilisons peuvent contenir jusqu'à 20 échantillons. Le détecteur puits est équipé d'un passeur

automatique conçu pour PECHINEY® par la société ATEA®. Nous avons légèrement modifié le carrousel afin qu'il soit adapté à nos échantillons. Le passeur automatique qui équipe le détecteur coaxial a été conçu par AMETEK® (passeur de type ASC2). Nous avons fait fabriquer des tubes en polypropylène sur mesure pour que ces tubes entrent parfaitement dans le puits du détecteur, ce qui permet d'optimiser la quantité d'échantillon qui peut être placée dans le puits du cristal. Ces tubes ont été fabriqués par la compagnie FOLIOPLAST®. Pour le détecteur coaxial, différentes géométries ont été fournies par AMETEK®.

Gestion de l'azote liquide : Les cristaux de germanium doivent être refroidis par de l'azote liquide (-196°C). Pour un laboratoire délocalisé qui ne dispose pas de personnel sur place en permanence, il est clair que cette contrainte est la plus difficile à gérer. Le détecteur puits, de type ancien, est équipé d'un réservoir d'azote liquide qui ne présente qu'une capacité de 20 L. Le détecteur coaxial quant à lui est équipé d'un réservoir d'azote liquide de 30 L. Le réservoir de 20 L doit donc être rempli deux fois par semaine, tandis que le réservoir de 30 L doit être rempli une seule fois par semaine. Pour assurer les remplissages hebdomadaires d'azote liquide, nous avons installé pour chaque spectromètre un système de remplissage automatique d'azote liquide qui permet de déclencher à la demande un remplissage à partir de 2 réservoirs mères pressurisés d'une capacité de 250 L chacun. Ces réservoirs sont placés à l'extérieur de l'algéco. Des tuyaux isolés sous vide les relient aux réservoirs des détecteurs. Chaque système fonctionne de manière indépendante. Le niveau d'azote liquide est maintenu entre deux niveaux (haut et bas) par des capteurs placés dans les réservoirs de 20 et 30 L. Le système pour le détecteur puits a été conçu par la société ANACRYO® tandis que celui pour le détecteur coaxial a été fourni par la société CRYODIFFUSION®. Cependant, comme le remplissage d'azote liquide est susceptible d'affecter le spectre notamment à basse énergie, nous avons également la possibilité de déclencher un remplissage d'azote liquide manuellement (à distance) entre deux échantillons. Cette dernière opération peut être lancée à partir de notre ordinateur situé à Toulouse grâce à une connexion à distance VNC (internet). Cette opération ne nécessite donc pas un déplacement à Ferrières. Les réservoirs pressurisés de 250 L doivent être réapprovisionnés tous les mois. Une camionnette de la société LINDE GAS® est habilitée à entrer dans la galerie et effectue la livraison de 500 L d'azote liquide au plus près de notre laboratoire.

Acquisition et traitement des données : Nous avons dans un premier temps utilisé le logiciel « maison » de Gif-sur-Yvette (*Madona*) pour acquérir et traiter les données. Puis, nous avons opté pour des logiciels qui fonctionnent dans un environnement *Windows*®, ceci afin que nous puissions nous connecter à distance à l'ordinateur situé à Ferrières. Nous pouvons ainsi contrôler l'acquisition des spectres et intervenir sur les séquences de mesure depuis les ordinateurs du LEGOS. Nous utilisons le logiciel *Interwinner* (ITECH INSTRUMENTS®) pour l'acquisition et le traitement des données acquises par le détecteur puits. Ce logiciel gère également les séquences de comptage assurées par le passeur automatique. Nous utilisons le logiciel *GammaVision* développé par ORTEC/AMETEK® pour piloter le passeur automatique ASC2 et pour collecter les données associées au détecteur coaxial. Nous utilisons de l'électronique NIM.

Equipements permettant d'assurer et de contrôler le bon fonctionnement des détecteurs à distance : Entre 2007 et 2012, nous avons équipé le laboratoire souterrain de différents équipements destinés à assurer le bon fonctionnement des détecteurs à distance. Pour palier à toute coupure d'électricité qui serait dommageable pour les détecteurs notamment, nous avons équipé le laboratoire d'onduleurs (2h d'autonomie) qui sont indispensables notamment en cas de coupure engendrée par les orages (fréquents en été dans les Pyrénées). Une connexion VNC (internet) nous donne un accès à distance à l'ordinateur placé dans le laboratoire souterrain. Nous pouvons ainsi contrôler l'acquisition des spectres pour chaque échantillon et éventuellement agir sur la séquence de mesures en modifiant les temps de comptage des échantillons. Nous utilisons également cette connexion à distance pour déclencher manuellement le remplissage des réservoirs d'azote liquide, préférentiellement entre deux échantillons, pour ne pas perturber les mesures. Un contrôle régulier à distance des informations qui parviennent sur cet ordinateur permet de nous assurer que les instruments et équipements fonctionnent normalement. Nous avons également équipé le laboratoire d'une webcam de type professionnel qui nous permet à distance de balayer différentes positions stratégiques dans le laboratoire (une fois que la lumière a été déclenchée à distance).

Nous sommes également informés par téléphone lorsque des alarmes sont déclenchées suite à un défaut du passeur automatique d'échantillons, une coupure d'électricité ou à un incendie. Afin de contrôler le niveau d'azote liquide dans les réservoirs pressurisés de 250 L, nous les avons placés sur des balances. Ceci nous permet de ne jamais être à court d'azote

liquide. Enfin, un détecteur de radon (RAD7, DURRIDGE®) mesure en continu l'activité de radon présent dans l'air ambiant du laboratoire. L'activité de ^{222}Rn dans le laboratoire est relativement faible et constante (33 ± 16 Bq m^{-3}, données acquises entre avril 2010 et octobre 2011). La large entrée de la galerie (Figure 7) permet d'assurer une ventilation naturelle. Nous cherchons cependant à réduire encore davantage l'activité de ^{222}Rn présent dans le laboratoire, ce qui pourrait contribuer à diminuer encore notre bruit de fond.

1.1.3 Bruit de fond obtenu au laboratoire souterrain LAFARA

Le bruit de fond obtenu traduit la qualité d'un laboratoire de mesure de très faible radioactivité et garantit la sensibilité de la mesure d'un échantillon. Dans le laboratoire LAFARA, nous avons obtenu un bruit de fond remarquablement bas (i) en achetant des détecteurs construits avec des matériaux sélectionnés pour leur faible radioactivité, (ii) en plaçant nos détecteurs sous une protection de roche qui atténue le flux de rayons cosmiques, (iii) en utilisant des châteaux de plomb très faiblement radioactifs de 15 cm de diamètre et (iv) en ayant une salle de mesure qui présente une faible activité de radon.

Lorsque les détecteurs sont placés dans le laboratoire souterrain LAFARA, nous obtenons les bruits de fond suivants : le détecteur puits est caractérisé par un bruit de fond de 5,6 coups par minute (cpm) sur la gamme d'énergie 40-2700 keV. Une fois normalisé au volume du détecteur, cela équivaut à 0.062 coups par seconde par kilogramme de germanium (ou encore à 5373 coups par jour par kilogramme de germanium). Le bruit de fond obtenu avec le détecteur coaxial est de 4,5 cpm sur la gamme d'énergie de 40-2700 keV, ce qui équivaut à 0,077 coups par seconde par kilogramme de germanium (ou encore à 6680 coups par jour par kilogramme de germanium). A titre de comparaison, le bruit de fond obtenu avec le détecteur coaxial au laboratoire ORTEC/AMETEK® situé à Oak Ridge (laboratoire de surface) est de de 67 cpm sur la gamme d'énergie 40-2700 keV. Le bruit de fond a ainsi été amélioré par un facteur 15 en plaçant simplement le détecteur coaxial dans un environnement souterrain.

La Figure 8 montre une comparaison des bruits de fond obtenus sur la fenêtre d'énergie 40-2700 keV au laboratoire souterrain de Ferrières (LAFARA) et dans différents laboratoires souterrains peu profonds (valeurs publiées par Köhler et al., 2009) ainsi que dans quelques laboratoires situés au niveau du sol. Je n'ai rapporté sur cette figure que les valeurs des bruits de fond obtenus en utilisant une protection passive (couverture de roche). Nous ne

montrons pas les bruits de fond obtenus à l'aide d'une protection active (détecteurs d'anti-coincidence). L'utilisation de détecteurs d'anti-coincidence placés autour des spectromètres gamma permet de réduire encore davantage le bruit de fond en détectant les rayons cosmiques qui ont traversé la roche et en retirant leur contribution du spectre gamma. De tels dispositifs sont par exemple utilisés au laboratoire souterrain MEL de Monaco (AIEA) ou dans des laboratoires peu profonds (PRISNA, Bordeaux). Un tel dispositif installé au laboratoire LAFARA permettrait de diminuer encore le bruit de fond. Les bruits de fond obtenus par nos deux détecteurs sont comparables aux bruits de fond obtenus dans des sites souterrains présentant une couverture de roche similaire (notamment VKTA à Dresde, Figure 8). Le bruit de fond obtenu à LAFARA est au moins 11 à 21 fois meilleur que celui des laboratoires situés niveau du sol.

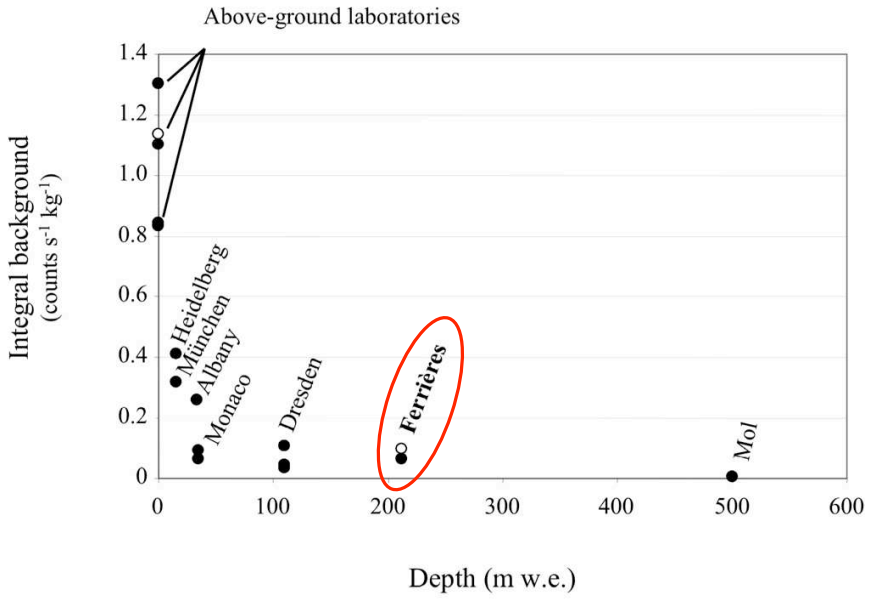


Figure 8 : Comparaison du bruit de fond obtenu dans différents laboratoires souterrains peu profonds (< 500 m w.e. ; Köhler et al., 2009). Le bruit de fond est exprimé en coups par seconde et par kilogramme de germanium sur l'intégralité du spectre (40-2700 keV). Le bruit de fond obtenu dans des laboratoires au niveau du sol est également rapporté. Le rond noir (Ferrières) est le bruit de fond obtenu avec le détecteur puits et le rond ouvert (Ferrières) est le bruit de fond obtenu avec le détecteur coaxial. Le bruit de fond obtenu avec le détecteur coaxial à Oak Ridge (au niveau du sol) est également indiqué (rond ouvert) (van Beek et al., in press).

Nous avons réalisé une mesure du bruit de fond associé à notre détecteur coaxial au Laboratoire Souterrain de Modane (LSM). Le bruit de fond ainsi obtenu était de 0,81 cpm (0,013 cps) sur la gamme d'énergie 40-2700 keV, soit un facteur 5,6 meilleur que le bruit de fond obtenu à LAFARA. S'il apparaît clair que nous ne pouvons pas atteindre la qualité du

bruit de fond obtenue à Modane qui est un site particulièrement profond (1700 m de couverture) et qui est dédié à des expériences de physique particulièrement pointues qui nécessitent un bruit de fond le plus bas possible pour détecter les évènements rares recherchés, nous cherchons à diminuer encore le bruit de fond obtenu à LAFARA. La majeure partie des muons est arrêtée par seulement 200 m w.e., ce qui indique que la couverture de roche qui protège LAFARA est suffisante pour nos applications environnementales. Une partie du bruit de fond mesurée au laboratoire LAFARA peut, toutefois, être attribuée au ^{222}Rn et à ses descendants (émetteurs gamma) naturellement présents dans le tunnel. L'activité de ^{222}Rn est particulièrement faible au LSM (10 Bq m^{-3}) grâce à la mise en place d'une lutte active contre le radon. Un effort particulier sera ainsi placé dans un proche avenir pour réduire l'activité ^{222}Rn dans le laboratoire LAFARA. En particulier, il existe un volume vide relativement important entre le détecteur coaxial et le château de plomb. Un tel volume d'air qui contient du radon à proximité immédiate du détecteur peut expliquer pourquoi le bruit de fond du détecteur coaxial est plus élevé que celui du détecteur puits. Nous cherchons donc à combler ce volume avec une matière plastique non radioactive (ex : delrin) afin de réduire le bruit de fond. Meilleur est le bruit de fond, plus nombreux sont les radioéléments (présents à des niveaux d'activités très faibles) que nous pouvons détecter et quantifier.

La qualité de notre bruit de fond nous a permis d'intégrer en 2008 le réseau européen de laboratoires souterrains CELLAR (Collaboration of Low-Level Underground Laboratories ; Laubenstein et al., 2004), réseau dont font partie des laboratoires prestigieux tels que le Laboratoire Souterrain de Modane, du Gran Sasso, de l'AIEA de Monaco etc.... La qualité de notre bruit de fond nous permet de développer de nouveaux outils ou de nouvelles applications. A titre d'exemple, nous avons pu récemment rapporter la mesure d'activités ^{227}Ac (^{231}Pa) dans des carottes de sédiment marin *via* la mesure par spectrométrie gamma du ^{223}Ra à l'équilibre séculaire avec l'^{227}Ac (van Beek et al., in press). Ces mesures ont été comparées aux mesures du ^{227}Th (^{227}Ac) réalisées dans ces mêmes carottes par la méthode proposée par Mangini et Sonntag (1977). En collaboration avec le Laboratoire d'Aérologie de l'OMP, nous avons également publié des mesures d'^{131}I, ^{134}Cs et ^{137}Cs réalisées dans des aérosols collectées au sommet du Pic du Midi (2877 m) et qui ont permis de mettre en évidence le passage en France du nuage radioactif provenant de Fukushima, Japon (Evrard et al., in press). En océanographie, la sensibilité de ce type de détecteurs permet également de réduire le volume des échantillons et donc de gagner du temps bateau.

1.1.4 Analyses conduites à LAFARA

Le laboratoire LAFARA est une plate-forme d'analyse de l'Observatoire Midi Pyrénées et à ce titre réalise des analyses pour les laboratoires partenaires du laboratoire (LEGOS, GET, ECOLAB). Des mesures sont également réalisées pour des laboratoires extérieurs à l'OMP (France, étranger) ainsi que pour des entreprises soucieuses de connaître les niveaux de radioactivité de leurs matériaux.

Six équipes de quatre laboratoires différents appartenant à l'Observatoire Midi Pyrénées effectuent ou souhaitent effectuer des mesures de faibles radioactivités pour leurs études de géochimie marine, géochimie continentale, géomorphologie, minéralogie et écologie. La plupart de ces équipes utilisent les déséquilibres des familles radioactives naturelles de l'^{238}U, ^{235}U et du ^{232}Th pour étudier des processus variés aussi bien en milieu marin que dans le domaine continental : traçage des masses d'eau océaniques et des particules marines, estimation des coefficients de mélange verticaux et horizontaux dans l'océan, estimation de la vitesse de chute des particules dans la colonne d'eau océanique, datation des sédiments, étude de la bioturbation, traçage de l'origine des flux d'éléments dans les rivières, datation de processus d'altération dans les sols, étude de la mobilité des éléments au sein du sol. D'autres équipes sont intéressées par connaître les niveaux de radioactivité des sols, information essentielle afin de dater les sédiments détritiques par thermoluminescence. Les mesures réalisées dans le cadre de ces recherches consistent à détecter des très faibles ou ultra-faibles radioactivités qui ne peuvent pas être mesurées au moyen de détecteurs gamma classiques installés au niveau du sol. Nos instruments placés en environnement souterrain permettent de repousser les limites de détection et permettent donc d'ouvrir de nouveaux champs de recherche.

Récemment, nous avons mis en évidence - dans le cadre d'une collaboration menée avec Véronique Pont du Laboratoire d'Aérologie de l'OMP - le passage du « nuage radioactif » causé par l'accident de la centrale nucléaire de Fukushima au Japon grâce à la mesure de l'^{131}I, ^{134}Cs et ^{137}Cs dans les aérosols prélevés au sommet du Pic du Midi dans les Pyrénées (Evrard et al., in press). Des mesures sont couramment réalisées pour les chercheurs du GET et d'ECOLAB afin de dater des carottes de sédiment lacustre ou marin ou encore des carottes de tourbe en construisant des profils de ^{210}Pb en excès et en analysant le ^{137}Cs et l'^{241}Am (bombes thermonucléaires, Tchernobyl). Nous utilisons enfin nos détecteurs pour la formation des étudiants de l'Université Paul Sabatier. Nous avons notamment monté cette année un module intitulé « Radioactivité dans l'Environnement » dans le Master 2 Pro

« Physique et Chimie de l'Océan et de l'Atmosphère ». Les étudiants ont visité la plate-forme LAFARA et travaillé sur l'analyse de spectres acquis par nos détecteurs gamma.

1.1.5 Fonctionnement et gestion de LAFARA

Contrairement à la plupart des instruments de la plate-forme d'analyses géochimiques de l'OMP, LAFARA ne dispose pas encore de personnel affecté à ses instruments. La gestion de LAFARA est d'autant plus compliquée qu'il s'agit d'un site délocalisé. Le fonctionnement et la gestion de LAFARA (instruments, équipements, échantillons, acquisition et traitement des données, jouvence, approvisionnement en azote liquide, gestion des commandes électricité, internet, relations avec les fournisseurs, sécurité, marchés) est à ce jour assurée par du personnel permanent qui ne travaille pas à 100 % pour le laboratoire souterrain : Marc Souhaut (AI CNRS au LEGOS, équipe de Géochimie Marine) et moi-même (Maître de conférences UPS ; 50 % temps recherche). Au cours de ces 5 années de fonctionnement, nous avons été aidé par du personnel non-permanent : Michael Bourquin (doctorant au LEGOS) et Bruno Lansard (postdoc CNRS). Les laboratoires partenaires de LAFARA cotisent annuellement pour la plate-forme (LEGOS, GET), ce qui permet de payer une partie du fonctionnement ou de palier aux imprévus (ex : pannes). Le paiement des analyses contribue également à financer le fonctionnement (livraison d'azote liquide, location du véhicule de l'OMP, électricité, internet, péages, livraison d'azote liquide).

1.1.6 Mesure de la radioactivité à l'OMP : Projets d'infrastructure

Projet d'installation de LAFARA dans la grotte de Moulis (Ariège) : La demande locale et nationale d'analyses par spectrométrie gamma augmente. La mesure d'un échantillon durant entre 1 et 3 jours, il est souhaitable d'acquérir de nouveaux spectromètres gamma pour répondre à cette demande. Il est difficile de faire évoluer la structure telle qu'elle existe à Ferrières. Une solution consisterait à nous implanter dans la grotte de Moulis qui est un site souterrain CNRS. Moulis, situé à côté de St Girons (Ariège), est à 1h30 de Toulouse. Certains sites susceptibles d'accueillir une salle de mesure dans la grotte de Moulis disposent d'une plus grande couverture de roche, d'où une meilleure protection contre les rayons cosmiques. Le site de Moulis présente également l'avantage de disposer d'infrastructures sur place (laboratoires, bureaux, hébergement pour les étudiants ou chercheurs visiteurs, salles de conférence, garage). Du personnel pourrait être en permanence sur place pour assurer la maintenance des détecteurs, le changement des échantillons, le remplissage d'azote liquide, ce

qui n'est pas le cas à Ferrières. Cependant, nous avons mesuré des activités de radon dans la grotte de Moulis de l'ordre de 1000 Bq m^{-3}. L'installation d'une salle de mesure des faibles radioactivités dans la grotte implique par conséquent de réduire cette activité de radon au sein de la salle de mesure, par exemple *via* un système de ventilation qui apporterait de l'air pauvre en radon pris à l'extérieur. L'approvisionnement en azote liquide doit également être mis en place. Enfin, l'installation d'un tel laboratoire au sein de la grotte ne doit en aucun cas perturber l'ambiance de la grotte et les expériences qui s'y déroulent (aquariums de protées, réseau sismologique des Pyrénées). Ce cahier des charges a été transmis au cabinet d'études BetFerrer qui a mené une étude en 2011 (co-financement OMP/ LEGOS). Trois projets d'implantation ont été discutés (Figure 9). L'aménagement d'un véritable laboratoire de mesure dans la galerie de Ferrières a également été chiffré.

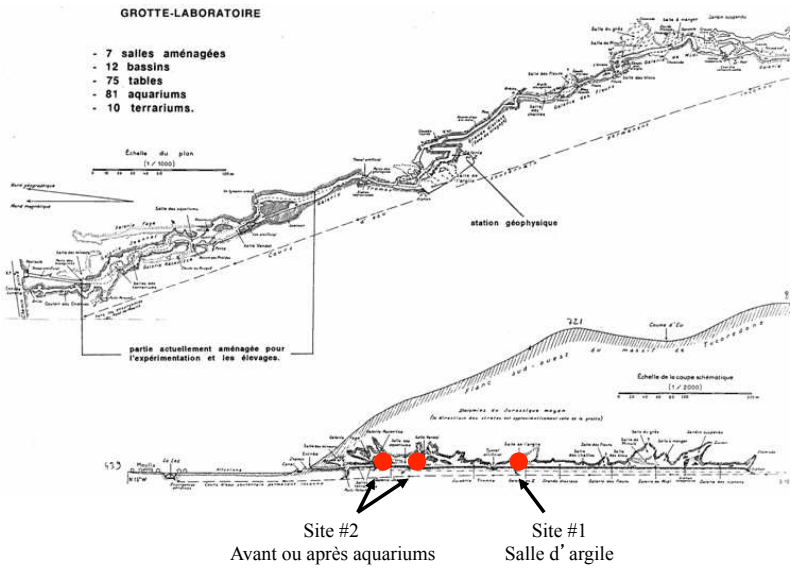


Figure 9 : Projet d'implantation de LAFARA dans la grotte de Moulis (à l'étude).

Construction de laboratoires dédiés aux expériences utilisant des sources radioactives (CPER) : La réglementation autour de la détention de sources radioactives et de la manipulation de ces sources en laboratoire est devenue plus sévère. L'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN) demande que toute manipulation de sources radioactives soit clairement décrite (et validée) et ceci au niveau d'un poste identifié (laboratoire, paillasse). Afin de répondre à cette exigence, nous avons lancé la construction de laboratoires qui répondent aux exigences de l'ASN en matière de manipulation de sources radioactives (pas d'angle, pas de joints, peintures facilement décontaminables, protection des utilisateurs, locaux de stockage

des sources et des déchets radioactifs etc…). J'ai suivi la formation Personne Compétente en Radioprotection (Formation à l'INSTN, Saclay) et obtenu l'habilitation afin de prendre connaissance de la réglementation dans le domaine de la manipulation des sources non scellées et concevoir au mieux les nouveaux laboratoires. J'ai été nommé responsable pour l'OMP de la conception de ces laboratoires « Rayonnement » (salle blanche équipée de sas, locaux de stockage des sources et des déchets avec sas, salle de mesure, salle grise) et ai été le contact avec le bureau d'étude tout au long de la procédure de réalisation des plans (Figure 10). Les travaux sur le site de l'OMP ont débuté en janvier 2012.

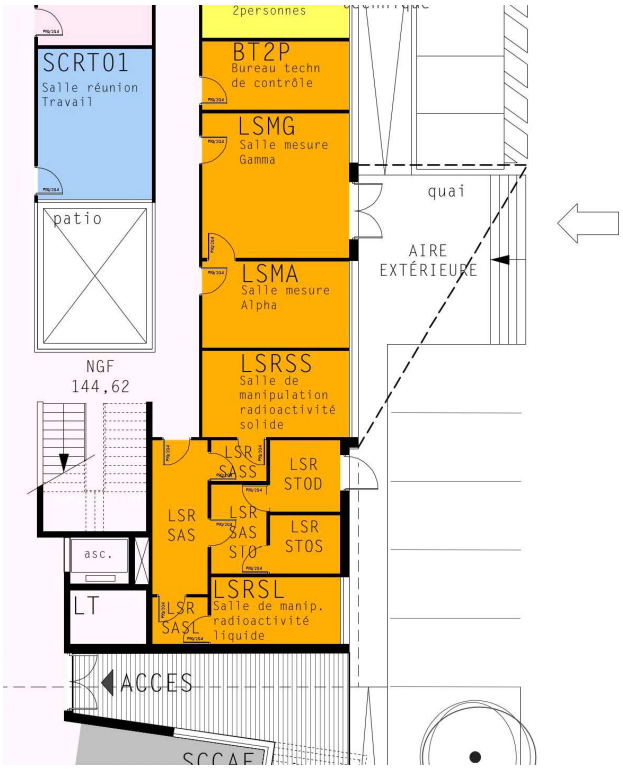


Figure 10 : Nouveaux laboratoires destinés à accueillir les expériences manipulant des sources radioactives (liquides, solides) à l'OMP (en orange : laboratoires et sas ; stockage des sources radioactives et des déchets radioactifs).

BT2P : Bureau ; LSMG : Laboratoire de chimie (préparation des échantillons) ; LSM : Salle de mesure (alpha, RaDeCC, spectrométrie gamma) ; LSRSS : Laboratoire (radioactivité solide) ; LSRSL : Salle blanche (manipulation de sources liquides) ; LSRSTOD : Stockage des déchets radioactifs ; LSRSTOS : Stockage des sources radioactives. LSRSAS, LSRSASSTO : Sas pour accéder aux différentes salles identifiées « radioactivité » en accès contrôlé.

1.2. Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC)

Dans le cadre du projet AMANDES, nous avons acquis en 2005 un RaDeCC, instrument conçu par Moore et Arnold (1996 ; Figure 11). Ce détecteur a longtemps été le seul en fonctionnement en France. Ce détecteur permet d'analyser les isotopes du radium

présentant des périodes radioactives courtes (^{223}Ra, ^{224}Ra) ainsi que l'^{227}Ac (via la mesure du ^{223}Ra, fils de l'^{227}Ac ; Moore 2008 ; Shaw et Moore, 2002). L'analyse de ces isotopes se fait sous une circulation d'hélium au moyen d'une chambre recouverte d'un scintillateur solide (ZnS) qui est reliée à un tube photomultiplicateur. Cette chambre détecte les alphas générés par les isotopes du radon (^{220}Rn et ^{219}Rn) qui émanent de la fibre acrylique imprégnée de manganèse qui est directement connectée au détecteur. Le ^{219}Rn et le ^{220}Rn sont eux-mêmes produits par le ^{223}Ra et le ^{224}Ra, respectivement (Figure 12). L'électronique du détecteur est capable de discriminer entre les particules alphas émises par le ^{220}Rn et le ^{219}Rn, par l'intermédiaire d'un système d'anticoincidence retardée. Le système électronique est conçu de telle façon que des fenêtres s'ouvrent et se ferment avec un temps d'ouverture qui permet d'attribuer le signal soit au ^{220}Rn (descendant du ^{224}Ra) ou au ^{219}Rn (descendant du ^{223}Ra), en prenant en compte les particules alphas émises successivement par le couple Rn-Po (^{220}Rn-^{216}Po d'un côté et ^{219}Rn - ^{215}Po de l'autre ; Figure 13). Le principe de la méthode est décrit par Moore et Arnold (1996).

Figure 11 : RadeCC en fonctionnement au LEGOS. Ce détecteur est emmené sur le terrain.

L'analyse des échantillons collectés doit se faire le plus rapidement possible après échantillonnage car les activités ^{224}Ra ($T_{1/2}$ = 3.66 jours) et ^{223}Ra ($T_{1/2}$ = 11.4 jours) décroissent rapidement en raison de la période radioactive courte de ces radioéléments. Chaque échantillon doit ensuite être analysé deux nouvelles fois pour déterminer les activités ^{224}Ra et ^{223}Ra *supportées* par le ^{228}Th et l'^{227}Ac (ou à l'équilibre avec le ^{228}Th et l'^{227}Ac), respectivement (Figure 12) ; le ^{228}Th et l'^{227}Ac sont eux-aussi retenus par les cartouches que l'on utilise pour pré-concentrer les isotopes ^{224}Ra et ^{223}Ra. Les activités totales de ^{224}Ra sont corrigées du ^{224}Ra *supporté* par le ^{228}Th tandis que les activités ^{223}Ra sont corrigées du ^{223}Ra *supporté* par l'^{227}Ac. Nous obtenus ainsi des activités ^{224}Ra et ^{223}Ra *en excès* ($^{224}Ra_{ex}$ et

$^{223}Ra_{ex}$). Ce sont ces activités *en excès* qui sont exploitées car ce sont elles qui elles évoluent selon leur période radioactive propre.

$$^{227}Ac \Rightarrow {}^{223}Ra \Rightarrow {}^{219}Rn \Rightarrow {}^{215}Po$$

$$^{228}Th \Rightarrow {}^{224}Ra \Rightarrow {}^{220}Rn \Rightarrow {}^{216}Po$$

Figure 12 : Chaînes de désintégration de l'^{227}Ac jusqu'au ^{215}Po et du ^{228}Th jusqu'au ^{216}Po.

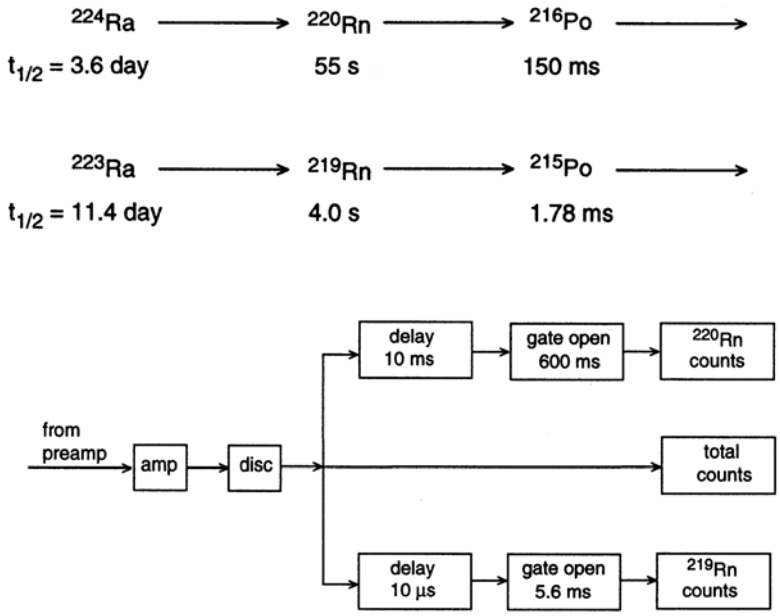


Figure 13 : Schémas (i) de décroissance du ^{224}Ra jusqu'au ^{216}Po et du ^{223}Ra jusqu'au ^{215}Po et (ii) du circuit électronique du RaDeCC conçu pour détecter les particules alphas émises lors de la décroissance des isotopes du Rn et du Po dans la chambre de scintillation (Moore et Arnold, 1996). Le temps d'ouverture des fenêtres ("gates") a été fixé de telle façon que la production des deux particules alphas émises successivement par le couple ^{220}Rn - ^{216}Po puisse être discriminée des deux particules alphas émises successivement par le couple ^{219}Rn - ^{215}Po.

2. Exercices d'intercomparaison

Comme nous disposions de plusieurs instruments (spectrométrie gamma, RaDeCC, MC-ICP-MS), nous avons cherché à confronter - quand cela était possible - la mesure réalisée pour un radioélément donné au moyen de différents instruments de mesure. Cette confrontation avait pour but de valider en interne les mesures que nous réalisions. Pour

parvenir à cela, nous avons dû parfois effectuer des développements analytiques. Dans un deuxième temps, nous avons participé à des exercices d'intercalibration internationaux menés dans le cadre du programme GEOTRACES. Cet exercice a consisté à analyser des échantillons et des standards qui étaient analysés de la même façon dans différents laboratoires du monde entier (Charette et al., soumis). A moyen terme, nous chercherons également à obtenir des certifications auprès d'organismes tels que l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN), certifications obtenues suite à l'analyse de matériel standard fourni par l'ASN.

2.1. RaDeCC *versus* spectrométrie gamma

Les isotopes ^{223}Ra et ^{224}Ra ainsi que l'^{227}Ac sont traditionnellement quantifiés au moyen d'un RaDeCC (Moore et Arnold, 1996 ; Shaw et Moore, 2002). Des mesures de l'isotope ^{224}Ra au moyen d'un spectromètre gamma ont été rapportées (Rihs et Condomines, 2002). Nous avons développé une méthode permettant de déterminer les activités ^{223}Ra par spectrométrie gamma en utilisant la raie à 270 keV, malgré une interférence avec l'^{228}Ac à cette énergie. Nous avons ainsi présenté cette méthode au workshop Ra-Rn de Monaco en 2006, méthode qui avait permis pour la première fois - à notre connaissance - de déterminer les activités ^{223}Ra dans un échantillon d'eau de mer. Cette méthode a plus tard été publiée dans la revue Journal of Environmental Radioactivity (van Beek et al., 2011). Nous avons présenté dans cet article la comparaison des activités de ^{223}Ra et ^{224}Ra déterminées par spectrométrie gamma et au moyen du RaDeCC dans un standard (fibre de manganèse imprégnée d'un standard liquide ; Figure 14) ainsi que dans des échantillons collectés dans l'étang de La Palme au sud de Narbonne (Figure 15). La décroissance des activités ^{223}Ra et ^{224}Ra a été suivie au cours du temps. La comparaison entre les deux méthodes montre un bon accord entre les mesures. La méthode a ensuite été appliquée à un échantillon d'eau de mer prélevé dans le panache de l'Amazone (ANR AMANDES). Cette étude a permis de montrer que les quatre isotopes du radium (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra, ^{228}Ra) pouvaient être analysés par spectrométrie gamma (Figure 16). Une méthode similaire a été publiée par Condomines et al.(2011).

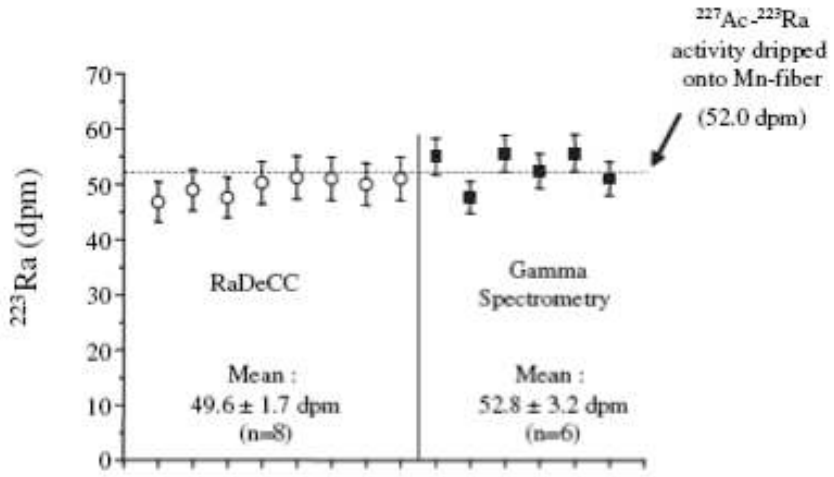


Figure 14 : Comparaison entre les activités de ^{223}Ra determinées sur un standard (fibre de manganèse imprégnée d'un standard d'^{227}Ac à l'AWI; coll. Walter Geibert) au moyen du RaDeCC et par spectrométrie gamma au LAFARA (van Beek et al., 2011).

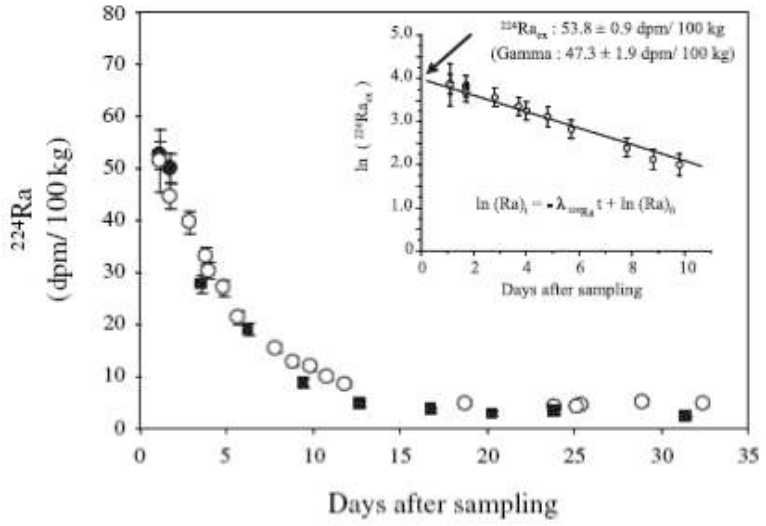


Figure 15 : Suivi de la décroissance radioactive des activités ^{224}Ra dans un échantillon d'eau saumâtre collecté dans l'étang de La Palme au moyen de deux instruments de mesure différents : RaDeCC (cercles ouverts et noirs) et spectrométrie gamma à LAFARA (carrés noirs). La diminution des activités de ^{224}Ra avec la période propre du ^{224}Ra (3.66 jours) indique que nous mesurons correctement ce radioélément (van Beek et al., 2011).

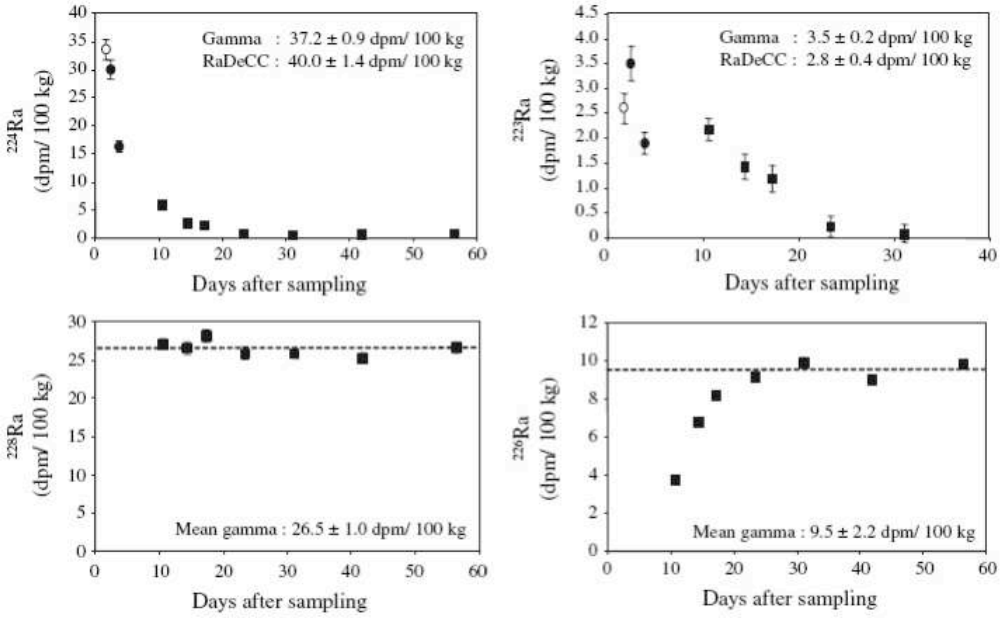


Figure 16 : Suivi de l'activité des quatre isotopes du radium (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra, ^{228}Ra) au cours du temps dans un échantillon collecté en mer dans le panache de l'Amazone, au large de la Guyane française (van Beek et al., 2011).

2.2. MC-ICP-MS (Multi Collector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) *versus* spectrométrie gamma

Les activités ^{226}Ra dans l'eau de mer peuvent être déterminées en utilisant de nombreuses techniques de mesure : spectrométrie gamma, spectrométrie de masse (TIMS, Thermal Ionization Mass Spectrometry ; ICP-MS, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ; MC-ICP-MS, Multi Collector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) ou scintillation liquide. Au cours de sa thèse, Michael Bourquin a mis au point la mesure du ^{226}Ra en utilisant le MC-ICP-MS en service à l'Observatoire Midi Pyrénées. Cette technique de mesure n'existait pas à l'OMP. Michael Bourquin a ainsi préparé un spike de ^{228}Ra à partir d'un sel de nitrate de thorium, calibré ce spike avec un standard de ^{226}Ra (IRMM), mis au point la technique de séparation du ^{226}Ra de l'eau à partir d'un petit échantillon (110-250 ml) et de purification et enfin mis au point le protocole de mesure au MC-ICP-MS. Une fois la méthode mise au point, un profil complet d'activités ^{226}Ra (0-5000 m) a pu être construit. Une comparaison avec la mesure par spectrométrie gamma montre un bon accord entre les mesures (Figure 17). Enfin, des particules en suspension collectées à a station K1 (Pacifique nord-ouest) au moyen de pompes in situ (McLane®) ont pu être analysées avec cette méthode. Les activités ^{226}Ra particulaires étant deux ordres de grandeur

inférieures aux activités ^{226}Ra dissoutes, cette méthode sensible s'avère particulièrement utile pour ce type d'échantillon. Cette analyse constitue une première mondiale. Ces résultats ont été publiés dans le journal Marine Chemistry (Bourquin et al., 2011).

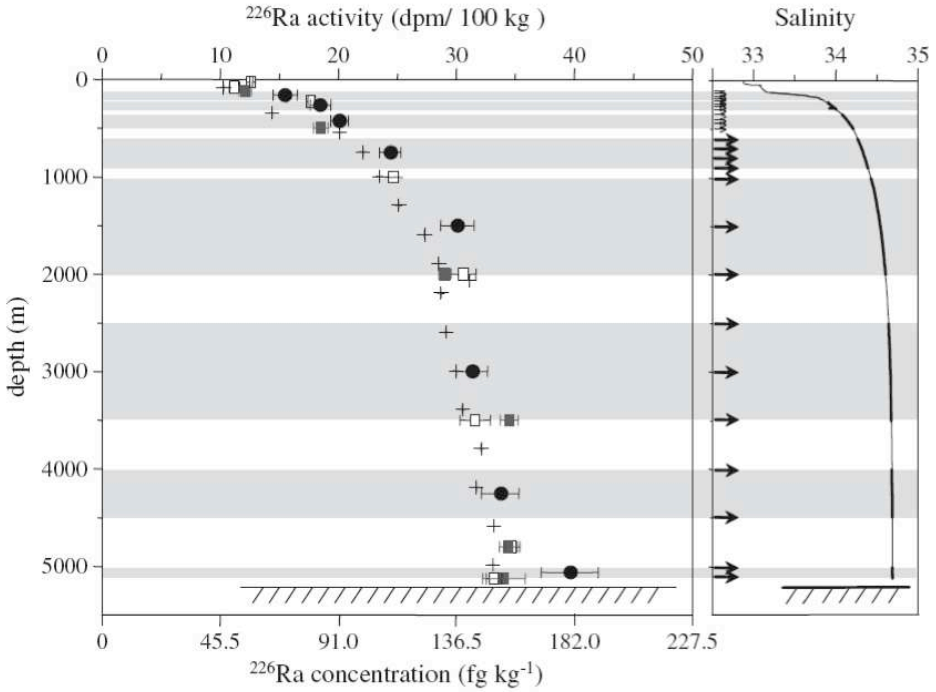


Figure 17 : Comparaison entre les activités de ^{226}Ra déterminées à la station K1 (Pacifique Nord-Ouest) par MC-ICP-MS (cercles noirs) et par spectrométrie gamma (LAFARA : carrés gris ; LSM : carrés ouverts). Les activités déterminées par Chung et Craig (1980) à la station #218 du programme GEOSECS proche de la station K1 sont également rapportées (croix). Les flèches indiquent les échantillons collectés à des profondeurs différentes qui ont été réunis pour constituer un échantillon (bande horizontale grise). La figure est extraite de Bourquin et al.(2011).

La séparation du radium de l'échantillon d'eau de mer se fait par le biais d'une co-précipitation par les oxydes de manganèse MnO_2, selon Ghaleb et al.(2004), tandis que la purification du radium se fait au moyen de colonnes échangeuses d'ions (AG1-X8 puis Sr-Spec), en utilisant la méthode de Foster et al. (2004) que nous avons légèrement modifiée. Le protocole de séparation et de purification du ^{226}Ra présente un rendement global de 90.6 ± 0.1 %, ce qui est particulièrement bon en comparaison des méthodes publiées précédemment. L'avantage de la méthode est qu'elle s'applique à des échantillons de faible volume (100-200 ml) et qu'elle est particulièrement sensible. L'analyse du ^{228}Ra quant à elle ne peut pas se faire dans si petits volumes d'eau. La méthode décrite ici ne permet donc d'analyser que les activités ^{226}Ra. Michael Bourquin a travaillé pendant trois mois au cours de sa thèse au Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI) avec Matt Charette pour mettre au point la

mesure des activités ^{228}Ra par MC-ICP-MS. Un profil d'activités ^{228}Ra mesurées dans des eaux interstitielles de carottes sédimentaires a ainsi été obtenu (données non publiées).

La sensibilité de la méthode et le faible volume d'échantillon requis par cette méthode permettront de développer des applications nouvelles : datation par la méthode ^{226}Ra/Ba (coquilles, spéléothèmes, dents etc..) ; construction de profils haute résolution d'activités ^{226}Ra et de rapports ^{226}Ra/Ba dans la colonne d'eau océanique - aussi bien dans la phase dissoute que dans la phase particulaire - afin d'étudier les échanges de ^{226}Ra et Ba entre les phases dissoute et particulaire et ainsi mieux comprendre le rôle de la biologie dans le cycle du Ra.

2.3. Exercices d'intercalibration internationaux GEOTRACES

En parallèle à ces exercices d'intercomparaison entre différents instruments de mesure réalisés en interne, nous avons participé à des exercices d'intercalibration internationaux organisés dans le cadre du programme GEOTRACES. Les mesures que nous avons effectuées dans le cadre de cet exercice ont été financées par l'INSU (projet GEOCAL, PI : F. Lacan). Nous avons ainsi participé aux trois exercices suivants :

- Exercice 1 : Intercalibration ^{226}Ra et ^{228}Ra (Analyse d'échantillons d'eau de mer collectés à trois stations dans l'Océan Atlantique : station 1 à la station BATS au large des Bermudes ; station 2 : station au sein du Gulf Stream au-niveau de la pente du plateau continental ; station 3 : station côtière au large de Norfolk (USA). Michael Bourquin a participé à la campagne océanographique destinée à collecter les échantillons pour tous les laboratoires participant à cet exercice d'intercalibration et à les pré-concentrer sur fibre de manganèse afin que ces échantillons soient envoyés à tous les laboratoires. Seulement quelques laboratoires ont reçu les échantillons suffisamment tôt pour présenter des mesures d'activités ^{223}Ra et ^{224}Ra dans cet exercice, ce qui ne fut pas notre cas.

- Exercice 2 : Intercalibration ^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra, ^{228}Ra (Analyse d'un échantillon collecté à Waquoit Bay, Cap Cod (USA).

- Exercice 3 : Intercalibration ^{223}Ra, ^{224}Ra (Analyse de fibres de manganèse imprégnées de standards de ^{232}Th et ^{227}Ac fournies par l'AIEA, Monaco).

Ces exercices ont été réalisés en aveugle, c'est à dire, sans connaître l'activité des échantillons envoyés par les organisateurs. Les résultats devaient être transmis avant une date donnée par les organisateurs pour que la mesure soit validée. Un numéro a été attribué à chaque laboratoire. Dans les trois exercices, le LEGOS est le numéro 15. Les résultats sont présentés dans les tableaux suivants et peuvent être retrouvés dans Charette et al.(soumis). A noter que pour l'exercice 1, nous avons été le seul laboratoire de l'exercice à fournir des activités ^{226}Ra déterminées par deux méthodes différentes (spectrométrie gamma et MC-ICP-MS). La mesure des trois échantillons d'eau de mer au moyen du MC-ICP-MS en service à l'OMP a été réalisée par Michael Bourquin dans le cadre de sa thèse. La valeur référence qu'il faudrait approcher est inconnue dans ce type d'exercice. Une possibilité consiste donc à comparer ces mesures avec celles obtenues par l'ensemble des autres laboratoires. La moyenne peut donc constituer un estimateur de la valeur à approcher. Les mesures d'activités ^{226}Ra et ^{228}Ra réalisées aux stations 1, 2 et 3 par spectrométrie gamma au laboratoire souterrain LAFARA de Ferrières sont en relativement bon accord avec ces valeurs moyennes qui ne sont qu'indicatives (Figure 18 ; Tableaux 1 à 3). Les mesures d'activités ^{226}Ra réalisées au MC-ICP-MS par Michael Bourquin dans le cadre de sa thèse sont en accord avec les activités que nous avons mesurées par spectrométrie gamma dans les mêmes échantillons (Figure 18 ; Tableaux 1 à 3). De façon surprenante, la mesure des activités ^{226}Ra présente une grande hétérogénéité entre les différents laboratoires ayant participé à l'exercice d'intercalibration.

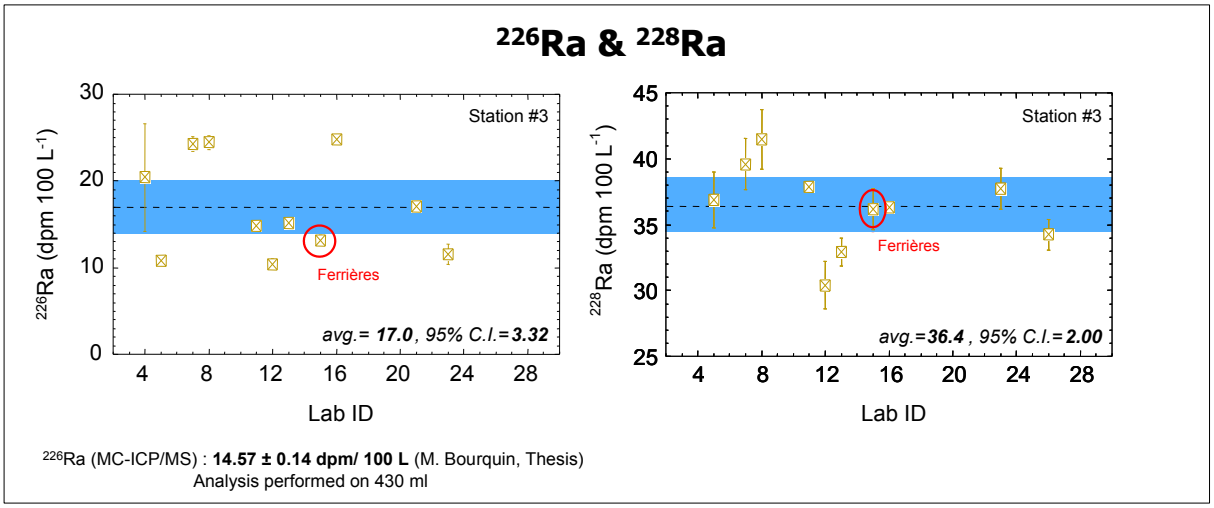


Figure 18 : Compilation des activités ^{226}Ra et ^{228}Ra déterminées à la station 3 (station côtière) par les laboratoires participant à l'exercice d'intercalibration GEOTRACES (Charette et al., Ra-Rn meeting, Jerusalem). Les mesures réalisées au laboratoire souterrain LAFARA sont entourées en rouge.

Tableau 1 : Compilation des activités ^{226}Ra et ^{228}Ra déterminées à la station 1 (BATS, Bermudes) par les laboratoires participant à l'exercice d'intercalibration GEOTRACES (Charette et al., soumis).

Station 1 BATS

Lab ID	^{226}Ra	error	^{228}Ra	error	$^{224}Ra_{xs}$	error	$^{223}Ra_{xs}$	error	^{228}Th	error
4	8.52	6.22			?0.16?		0.05			
5	7.19	0.52	3.00	0.44	3.36	1.54	0.03	0.02	0.80	0.06
6							0.07	0.06	0.76	0.04
7	12.00	0.32	4.70	0.45					1.28	0.10
8	7.10	0.22	2.41	0.25						
10							0.04	0.03	0.44	0.09
11	8.08	0.18	2.98	0.07			0.13	0.09	0.68	0.09
12	7.28	0.16	2.94	0.28	3.83	1.03	0.04	0.05	0.70	0.18
13	7.28	0.22	3.03	0.41	2.44	0.10	0.05	0.02	0.65	0.04
15	6.88	0.24	3.00	0.34						
15 ICP-MS	8.23	0.21								
16	12.55		2.03						0.91	
18	8.27	0.49	3.24	0.25			0.08	0.03	0.74	0.04
21										
23	5.43	0.34	1.90	0.19	8.61	0.74			0.33	0.03
26			3.40	0.22						
28					?16.16?	1.52				
average	**8.23**		**2.97**		**4.56**		**0.06**		**0.73**	
std. dev.	2.06		0.75		2.76		0.03		0.26	
n	12		11		4		8		10	
CI (95%)	1.17		0.44		2.71		0.02		0.16	
Shipboard	**7.25**		**3.14**		**2.36**		**0.01**		**0.70**	
std. dev.	0.34		0.61		0.30		0.02		0.08	
n	8		8		8		8		8	

Tableau 2 : Compilation des activités ^{226}Ra et ^{228}Ra déterminées à la station 2 (Gulf Stream) par les laboratoires participant à l'exercice d'intercalibration GEOTRACES (Charette et al., soumis).

Station 2 Slope

Lab ID	^{226}Ra	error	^{228}Ra	error	$^{224}Ra_{xs}$	error	$^{223}Ra_{xs}$	error	^{228}Th	error
4	10.3	5.2					0.06			
5	7.2	0.4	16.3	0.4	1.4	0.2	0.07	0.02	0.29	0.05
6					3.6	1.0	0.03	0.03	0.47	0.07
7	11.7	0.3	14.1	0.7					0.91	0.04
8	13.4	0.3	16.7	0.8						
10							0.02	0.01	0.57	0.08
11	9.7	0.1	15.2	0.1			0.07	0.02	0.87	0.12
12	9.1	0.6	16.1	1.1	1.3	0.3	0.05	0.01	0.72	0.06
13	8.4	0.3	13.1	0.7	1.0	0.0	0.03	0.01	0.76	0.04
15	8.2	0.3	13.4	0.5						
15 ICP-MS	9.45	0.17								
16	12.3		14.9		0.7				0.40	
18	11.4	0.7	16.4	1.1			0.06	0.02	0.66	0.04
21	12.7	0.3			1.4	0.6	0.10	0.04	1.29	0.54
23	5.5	0.1	11.3	0.5	3.3	0.5			?0.04?	0.00
26			13.2	0.6						
28					2.3	0.2				
average	9.96		14.6		1.87		0.05		0.69	
std. dev.	2.30		1.7		1.07		0.02		0.29	
n	13		11		8		9		10	
CI (95%)	1.25		1.03		0.74		0.02		0.18	
Shipboard	9.83		15.6		1.27		0.05		0.64	
std. dev.	1.06		0.93		0.28		0.03		0.10	
n	4		4		4		4		4	

Tableau 3 : Compilation des activités ^{226}Ra et ^{228}Ra déterminées à la station 3 (station côtière) par les laboratoires participant à l'exercice d'intercalibration GEOTRACES (Charette et al., soumis).

Station 3 Shelf

Lab ID	^{226}Ra	error	^{228}Ra	error	$^{224}Ra_{xs}$	error	$^{223}Ra_{xs}$	error	^{228}Th	error
4	20.4	6.2			8.4		0.69			
5	10.8	0.5	40.1	1.2	18.7	0.29	1.59	0.08	?0.02?	0.14
6					16.8	0.59	1.77	0.12	1.51	0.10
7	24.3	0.9	39.6	1.9	15.2	1.17	1.60	0.14	2.52	0.12
8	24.5	0.8	41.5	2.3						
10					8.3	0.24	0.93	0.20	1.06	0.36
11	14.9		37.9				2.37		1.81	
12*	10.4	0.6	30.4	1.8	13.0	1.17	0.87	0.09	0.98	0.08
13	15.1	0.4	32.9	1.0		0.40	1.12	0.09	1.49	0.13
15	13.2	0.6	36.2	1.5						
15 ICP-MS	14.57	0.27								
16	24.8		36.3		14.1		1.00		1.88	
18	16.2	1.0	38.9	2.5	13.4	0.69	1.77	0.19	1.19	0.09
21	17.1	0.6			14.8	1.45	1.56	0.35	1.99	1.33
23	11.5	1.2	37.7	1.6	13.1	0.35				
26			34.2	1.1	10.4	0.01	0.78	0.27	0.78	0.10
28					23.0	2.23	1.53	0.30		
average	16.7		36.9		14.1		1.35		1.52	
std. dev.	5.2		3.3		4.2		0.5		0.54	
n	13		11		12		13		10	
CI (95%)	2.81		1.96		2.36		0.27		0.33	

*problem with flow meter

La mesure des activités de ^{223}Ra et ^{224}Ra réalisées au moyen du RaDeCC dans l'échantillon collecté à Waquoit Bay sont clairement en dessous des activités rapportées par les autres laboratoires (Tableau 4). Cependant, cet échantillon a été analysé aussitôt après réception en pensant que la procédure de séchage et rinçage de la fibre de manganèse avait été appliquée par les organisateurs, ce qui n'avait pas été le cas. L'humidité de la fibre de manganèse et/ou le sel résiduels ont ainsi pu limiter l'émanation du radon et ainsi conduire à des activités plus faibles. Néanmoins, la mesure des activités ^{226}Ra et ^{228}Ra par spectrométrie gamma (LAFARA) a également fourni des activités faibles (non rapportées dans le tableau) : les activités de ^{226}Ra et de ^{228}Ra ont été déterminées à 8.03 ± 0.22 dpm/ 100 L et 30.06 ± 0.74 dpm/ 100 L, respectivement. Ces activités sont faibles par rapport à celles rapportées par les autres laboratoires, ce qui n'est pas *a priori* explicable par l'humidité de la fibre et/ou le sel résiduels qui - s'ils affectent la mesure au moyen du RaDeCC - n'affectent toutefois pas la mesure par spectrométrie gamma. Un dysfonctionnement du volume-mètre ou un problème dans la lecture du volume d'eau passé sur la fibre lors du prélèvement pourrait expliquer les activités plus basses qu'attendues pour les quatre isotopes de radium. Enfin, les activités ^{223}Ra

et ^{224}Ra réalisées au moyen du RaDeCC dans les standards envoyés par l'AIEA sont en bon accord avec les mesures effectués par l'ensemble des laboratoires (Tableaux 5 et 6).

Tableau 4: Compilation des activités ^{223}Ra et ^{224}Ra déterminées dans l'échantillon collecté à Waquoit Bay (Cape Cod, USA) par les laboratoires participant à l'exercice d'intercalibration GEOTRACES (Charette et al., soumis).

Lab ID	^{226}Ra	error	^{228}Ra	error	^{224}Ra$_{xs}$	error	^{223}Ra$_{xs}$	error	^{228}Th	error
4	21.5	7.1			64.8		6.1			
5	12.2	0.4	64.6	7.27	81.5	0.9	11.7	0.2	0.16	0.44
6										
7	19.5	0.9	60.5	2.53	74.0	4.8	10.7	0.9	2.50	0.31
8	17.6	0.5	63.2	2.10						
11	19.1	0.6	55.2	3.00	67.6	1.5	2.4	0.3		
12	14.6	0.6	59.9	3.13	64.5	3.4	6.3	1.0	1.66	0.12
13	14.5	0.4	55.2	1.40	68.2	3.1	6.2	0.1	1.58	0.24
15					42.5#	4.3	3.6	0.4	1.28	0.13
16	14.6		52.4		59.2		4.5		0.43	
17										
18	23.7	2.2	62.4	9.91	67.1	2.1	10.3	0.9	1.91	0.11
21	24.3	0.8			74.8	2.4	8.5	1.6	3.27	1.90
23	14.4	0.9	49.1	2.04	46.3#	1.1			0.33	0.02
26			56.9	5.74	62.6	1.7	4.6	0.7	1.50	0.10
N	11		10		10		11		10	
Mean	17.8		57.9		68.4		6.8		1.46	
Median	17.6		58.4		67.3		6.2		1.54	
Std. Dev.	4.13		5.0		6.61		3.09		0.98	
95% Conf. Int.	14.5-21.5		52.4-63.2		62.6-74.8		4.5-10.3		0.33-2.5	
Outliers (%)	0		0		17		0		0	

#statistical outlier

Tableau 5 : Compilation des activités ^{224}Ra déterminées dans un standard fourni par l'AIEA par les laboratoires participant à l'exercice d'intercalibration GEOTRACES (Charette et al., soumis).

Lab ID	Std C	Std G	Std I	Lab ID	Std H	Std U	Std J
SC T1	15.11	10.94	9.90	6	13.73	10.87	10.02
SC Mean	14.55	10.80	9.17	15	15.42	12.64	10.58
21	14.10	9.99	9.62	8	13.1	11.97	9.55
28	12.51	9.52	8.92	*	22.11	18.75	14.17
5	13.3	9.9	8.6	13	15.8	13.8	11.3
10	12.00	8.64	8.67	21	14.1	11	9.01
13	14.87	10.43	10.3	*	12.52	10.57	8.35
4	12.90	11.10	10.10	*	22.25	17.6	14.17
23	20.04	9.71	10.02	20	2078#	1114#	1829#
*	16.85	12.57	11.35	26	16.37	12.46	8.66
16	16.41	11.78	10.79	*	20.94	18.77	15.35
7	13.64	10.01	9.13	*	17.16	11.71	12.26
				*	14.7	11.3	8
Mean	14.69	10.45	9.71	Mean	16.52	13.45	10.95
Std. Dev.	2.24	1.06	0.86	Std. Dev.	3.44	3.11	2.51
IAEA	14.64	11.1	9.64	IAEA	14.5	12.09	9.59
Mean/IAEA	1.00	0.94	1.01	Mean/IAEA	1.14	1.11	1.14

For Review

Tableau 6 : Compilation des activités ^{223}Ra déterminées dans un standard fourni par l'AIEA par les laboratoires participant à l'exercice d'intercalibration GEOTRACES (Charette et al., soumis).

Lab ID	Std C	Std E	Std I	Lab ID	Std H	Std F	Std J
SC T1	1.74	6.88	0.81	6	1.81	7.50	0.89
SC Mean	1.67	6.37	0.69	15	2.19	10.60	1.2
21	1.44	6.17	0.72	8	2.24	10.91	1.21
28	2.01	6.53	0.82	*	1.76	9.06	1.13
5	1.66	6.00	0.77	13	1.52	6.79	0.7
10	2.20	7.45	1.07	21	1.24	5.57	0.66
13	2.33	10.05	1.24	*	1.73	9.14	0.83
4	2.30	8.70	0.83	*	2.27	8.31	1.13
23	1.75	7.67	1.09	20	6.24#	0.61#	3.7#
*	1.99	6.58	0.75	26	2.27	10.03	1.06
16	3.00	10.16	1.07	*	3.46	9.73	1.77
7	1.61	5.35	0.73	*	1.93	8.68	0.8
Mean	1.98	7.33	0.88	Mean	2.04	8.76	1.03
Std. Dev.	0.43	1.56	0.18	Std. Dev.	0.58	1.63	0.31
IAEA	2.31	10.18	1.05	IAEA	2.11	10.10	1.05
Mean/IAEA	0.86	0.72	0.84	Mean/IAEA	0.97	0.87	0.98

#statistical outlier

For Review Only

CHAPITRE III :

CONTRIBUTION A UNE MEILLEURE COMPREHENSION DU CYCLE DU RADIUM DANS L'OCEAN

I. Problématique

Bien que le radium ait été largement analysé et étudié dans tous les océans du globe, notamment dans le cadre du programme international GEOSECS (1970-1980), de nombreuses questions subsistent qui ne permettent pas de comprendre totalement le cycle du radium dans l'océan. En particulier, très peu d'études ont été menées jusqu'à présent sur la phase particulaire du radium et sur l'impact des particules (ou plus largement de la biologie) sur le cycle du radium. Le Ba ayant été proposé comme analogue chimique stable du ^{226}Ra (cf. ci-dessous), il est important de comprendre les relations qui existent entre ^{226}Ra et Ba aussi bien dans la phase dissoute que dans la phase particulaire et au niveau du transfert de ces éléments entre les deux phases (échanges dissous-particulaire). En particulier, il est nécessaire de savoir s'il existe des découplages entre Ra et Ba dans la colonne d'eau océanique, et s'ils existent, il faut les comprendre. Une mauvaise compréhension des relations qui existent entre ^{226}Ra et Ba peut entraîner des biais dans l'utilisation du rapport ^{226}Ra/Ba dans les différentes applications développées en océanographie et paléocéanographie :

- ^{226}Ra/Ba des eaux de fond comme chronomètre de la circulation thermohaline (Broecker et al., 1976 ; Cochran, 1992),
- Datation des coquilles qui ont incorporé le rapport ^{226}Ra/Ba de l'eau (Berkman et Ku, 1998 ; Staubwasser et al., 2004 ; Schmidt et Cochran, 2010),
- Datation des sédiments marins par la mesure du ^{226}Ra/Ba de la barytine accumulée dans le sédiment (Paytan et al., 1996 ; van Beek et Reyss, 2001 ; van Beek et al., 2002),
- Etude de la dynamique des particules dans la colonne d'eau océanique et caractérisation des apports latéraux de particules (Moore et Dymond, 1991).

En particulier, les questions suivantes subsistent. Quels niveaux d'activités (^{228}Ra, ^{226}Ra) les particules portent-elles ? Quelles particules incorporent le radium ? Y-a-t-il des échanges de radium entre les phases dissoute et particulaire ? Quels processus sont impliqués dans ces échanges ? Les particules peuvent-elles modifier les concentrations en radium dissous ? Quel type de variation (saisonnière, interannuelle) cela peut-il engendrer ? Existe-t-il un découplage entre ^{226}Ra et Ba ? Quelle est la variabilité spatiale et temporelle du rapport ^{226}Ra/Ba dans les phases dissoute et particulaire ? Peut-on apporter des informations sur la dynamique des particules dans la colonne d'eau au moyen des signatures ^{226}Ra/Ba et ^{228}Ra/^{226}Ra ? Peut-on tracer les processus d'agrégation-désagrégation en comparant les

signatures ^{226}Ra/Ba et ^{228}Ra/^{226}Ra de ces deux pools de particules aux signatures de la phase dissoute ?

Afin d'apporter des éléments de réponse à ces questions, nous avons mené des études dans différentes régions du globe où nous avons cherché :

(i) à analyser les activités radium dans les différents pools de particules marines, que ce soit dans les particules en suspension (« suspended particles » ; < 53 µm) collectées au moyen de pompes *in situ* ou dans les particules plus grosses (« sinking particles » ; > 53 µm) collectées au moyen des pièges à particules. Cette étape a nécessité des développements (notamment les développements évoqués au chapitre 2) car aucune étude n'avait au préalable rapporté des activités ^{226}Ra et ^{228}Ra dans les particules en suspension.

(ii) à comparer les signatures ^{226}Ra/Ba et ^{228}Ra/^{226}Ra de ces deux pools de particules entre elles et avec les signatures de la phase dissoute.

II ^{226}Ra et Ba : Etat de l'art

De nombreux profils verticaux d'activités ^{226}Ra et de concentrations Ba dans l'eau de mer ont été construits à l'issue du programme GEOSECS (Broecker et al., 1967 ; Wolgemuth et Broecker, 1970. Bacon et Edmond, 1972 ; Broecker et al., 1976 ; Ku et Lin, 1976 ; Chan et al., 1976 ; Chung et Craig, 1980 ; Ku et coll., 1980). Un des objectifs de ce programme a consisté à contraindre la circulation et le mélange des eaux de fond (i.e., Ku et Luo, 1994). Le Ra et le Ba ayant un comportement chimique relativement proche, il a été proposé que le Ba soit l'analogue chimique stable du Ra, ceci afin d'utiliser le rapport ^{226}Ra/Ba pour chronométrer le temps de parcours des eaux de fond le long de la circulation thermohaline, comme cela avait été fait avec le rapport ^{14}C/^{12}C. Les scientifiques pensaient que le rapport ^{226}Ra/Ba fournirait un chronomètre plus adapté que le rapport ^{14}C/^{12}C, la période radioactive du ^{226}Ra (1 600 ans) étant plus adaptée que celle du ^{14}C (5 730 ans) pour chronométrer le temps de parcours des eaux de fond depuis l'Atlantique nord vers le Pacifique nord (de l'ordre de 1000 ans). Les scientifiques ont supposé que ^{226}Ra et Ba ne seraient pas fractionnés au cours des processus biologiques. Par conséquent, l'évolution du rapport ^{226}Ra/Ba au sein de la masse d'eau profonde devait être gouvernée uniquement par la décroissance radioactive du ^{226}Ra.

Les données collectées pendant le programme GEOSECS ont montré que les

distributions de ^{226}Ra et de Ba étaient corrélées dans la colonne d'eau des océans Atlantique, Pacifique et Indien (Figure 19). Cette relation indique qu'il existe un rapport ^{226}Ra/Ba constant dans les océans. D'après les données rapportées sur la Figure 19, on voit que ce rapport est de 2.3 ± 0.2 dpm µmol^{-1} ou 4.6 nmol ^{226}Ra / mol Ba (Li et al., 1973 ; Chan et al., 1976 ; Ku et al., 1980).

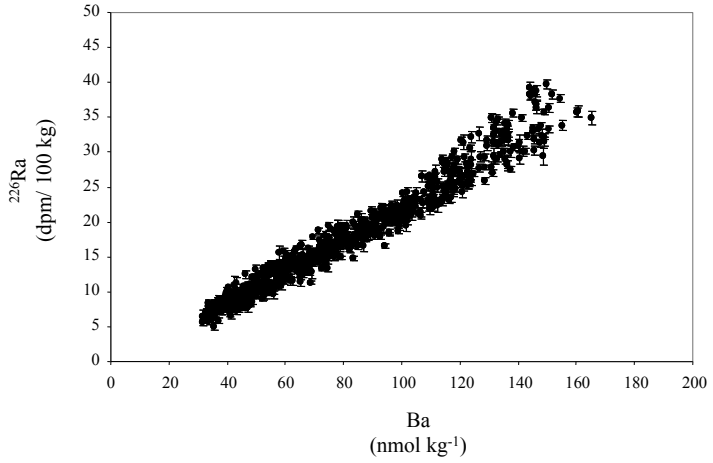


Figure 19 : Relation entre les activités ^{26}Ra et les concentrations Ba dans les bassins Atlantique, Pacifique et Indien (GEOSECS World Atlas; Chan et al., 1976).

Toutefois, en interprétant les données collectées au cours du programme GEOSECS, il est apparu que plusieurs facteurs compliquaient l'utilisation du rapport ^{226}Ra/Ba comme chronomètre de la circulation thermohaline. Malgré l'analogie chimique entre Ra et Ba, les sources à l'océan sont différentes entre ces deux éléments. Le Ba est principalement apporté à l'océan par les fleuves tandis que le Ra est apporté majoritairement par diffusion depuis les sédiments marins. La différence entre les termes source entraîne que la relation entre ^{226}Ra et Ba observée sur la Figure 19 peut être affectée. C'est notamment le cas dans les eaux de fond où les activités ^{226}Ra sont significativement plus élevées que les concentrations Ba attendues par la relation Ra-Ba (Chung, 1974 ; Chan et al., 1976 ; Chung et Craig, 1980 ; Ku et al., 1980 ; Rhein et al., 1988). Le flux de ^{226}Ra qui diffuse depuis les sédiments présente lui-même une variabilité spatiale car ce flux dépend des activités de ^{230}Th présentes dans les sédiments, du taux d'accumulation et de l'activité de bioturbation (Chan et al., 1976 ; Chung, 1976 ; Cochran, 1980 ; Cochran, 1992). D'autre part, l'hypothèse selon laquelle les processus biologiques ne modifient pas le rapport ^{226}Ra/Ba de l'eau de mer n'a jamais été rigoureusement vérifiée.

L'augmentation des activités ^{226}Ra et des concentrations de Ba avec la profondeur

indique que ces éléments sont retirés de l'eau de mer en surface et sont libérés en profondeur par la reminéralisation ou la dissolution des particules qui sédimentent (Figure 20).

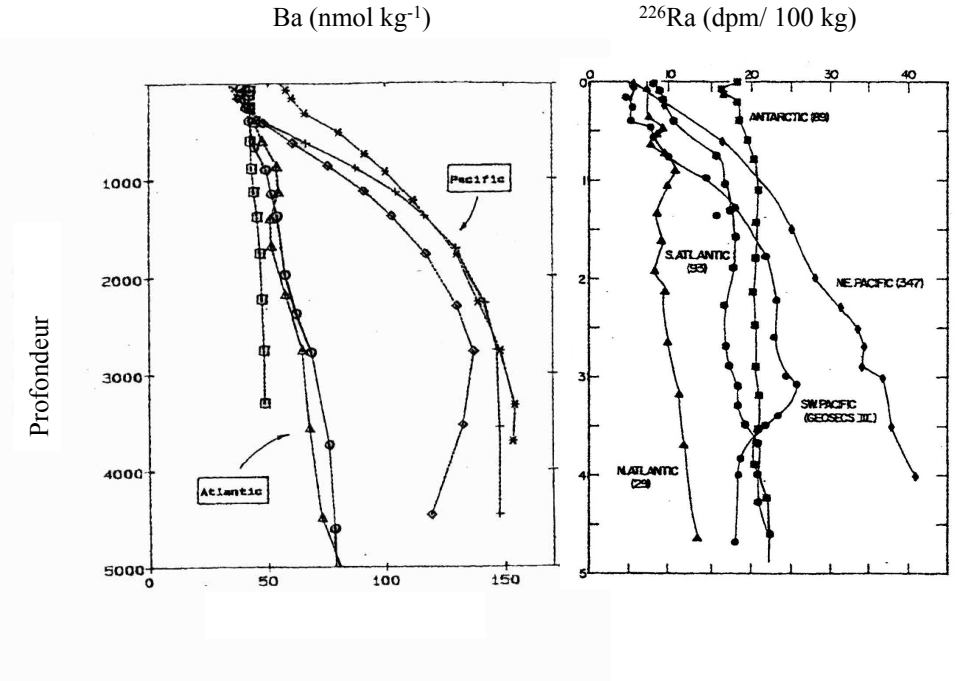


Figure 20 : Profils verticaux de concentrations Ba (gauche ; Figure tirée de François et al. 1995) et d'activités ^{226}Ra (droite ; Figure tirée de Cochran, 1992) dans différents bassins océaniques.

La soustraction du Ba (et donc du Ra) dans les eaux de surface ou subsurface peut se faire par substitution pour le calcium dans les squelettes calcaires (Lea et Boyle, 1989 ; Lea et Boyle, 1990), l'adsorption sur les frustules de diatomées et la précipitation de barytine ($BaSO_4$) (Chow et Goldberg, 1960 ; Dehairs et al., 1980 ; Bishop, 1988 ; Stroobants et al., 1991 ; Dehairs et al., 1990, 1991). Les cristaux de barytine sont généralement considérés comme étant le plus important vecteur de Ba et Ra dans la colonne d'eau (Dehairs et al., 1980 ; Dehairs et al., 1990 ; Moore et Dymond, 1991 ; Legeleux et Reyss, 1996). Bien que le mécanisme exact de formation de la barytine dans la colonne d'eau soit toujours mal compris, il est généralement admis que la barytine précipite au sein de micro-environnements sursaturées vis-à-vis de la barytine résultant de la décomposition de la matière organique exportée de la couche euphotique (Chow et Goldberg, 1960 ; Dehairs et al., 1980 ; Bishop, 1988 ; Stroobants et al., 1991 ; Legeleux et Reyss, 1996 ; Ganeshram et al., 2003). D'autre part, il a été montré que les squelettes de célestite ($SrSO_4$) des Acanthaires renfermaient des concentrations élevées en Ba. La dissolution de squelettes de célestite dans la colonne d'eau pourrait également conduire à la formation de barytine (Bernstein et al., 1987, 1992, 1998 ; Bernstein et Byrne, 2004).

La mesure des activités ^{226}Ra (ou du rapport $^{226}Ra/Ba$) permet également de dater des échantillons de la période Holocène. En particulier, la décroissance radioactive du ^{226}Ra incorporé dans les cristaux de barytine ($BaSO_4$) permet de déterminer le taux d'accumulation dans les carottes de sédiment et fournit ainsi des âges (Paytan et al., 1996 ; van Beek et Reyss, 2001 ; van Beek et al., 2002 ; van Beek et al., 2004). Une fois comparés aux âges obtenus par la méthode ^{14}C, ces âges permettent d'étudier les variations passées de l'âge réservoir des eaux de surface, information essentielle pour les reconstitutions paléoclimatiques (van Beek et al., 2002). Les âges marins fournis par la méthode ^{14}C sont en effet biaisés par le mélange dans l'océan, la circulation océanique et par la couche de glace en surface (banquise) qui modifient le rapport $^{14}C/^{12}C$ du carbone inorganique dissous. Par conséquent, les organismes marins planctoniques ou benthiques qui incorporent ce carbone (ex : coquilles des foraminifères) présentent un âge apparent plus vieux que l'âge réel (âge réservoir). Il est donc nécessaire de corriger les âges ^{14}C marins de l'âge réservoir, âge qui a cependant pu varier dans le passé, notamment en réponse à des changements climatiques. La comparaison entre des âges absolus fournis par une méthode datation comme le $^{226}Ra/Ba$ de la barytine et la méthode ^{14}C permet d'étudier les variations passées de cet âge réservoir et de déterminer la correction à apporter aux âges ^{14}C. Les coquilles de carbonate peuvent également être datées par la mesure du rapport $^{226}Ra/Ba$ qu'elles renferment (Berkman et Ku, 1998 ; Staubwasser et al., 2004 ; Schmidt et Cochran, 2010). Cette méthode implique de connaître le rapport $^{226}Ra/Ba$ initial qu'elles ont incorporé de leur vivant en se formant dans la mer. Le rapport constant de 2.3 dpm μmol^{-1} tel qu'il a été observé dans les bassins Atlantique, Pacifique et Indien (Figure 19) est ainsi considéré comme étant le rapport initial incorporé dans les coquilles. Il est clair que si le rapport $^{226}Ra/Ba$ de l'eau dans une région donnée diffère de ce rapport présumé constant, l'estimation de l'âge déduit de cette manière serait biaisée.

III. RÉSULTATS

1. Etude des rapports $^{226}Ra/Ba$ (dissous, particulaire)

Nous avons étudié les profils d'activités ^{226}Ra, de concentrations de Ba et de rapports $^{226}Ra/Ba$ dans différentes régions du globe :

- station OFP (Ocean Flux Program) au large des Bermudes dans l'Océan Atlantique (van Beek et al., 2007)
- station DYFAMED (projet BARMED) en Mer Méditerranée (van Beek et al., 2009)
- station old Hale Aloha au large d'Hawaii dans l'Océan Pacifique (van Beek et al., en prép.)

- stations K1, K2 et K3 (projet JPAC) dans l'Océan Pacifique nord-ouest (van Beek et al., en prép.)

Les profils verticaux des rapports ^{226}Ra/Ba obtenus à ces stations sont présentés sur les Figures 21 et 22. Nous comparons également la relation entre ^{226}Ra et Ba obtenue à chaque station avec la relation gobale obtenue au cours du programme GEOSECS.

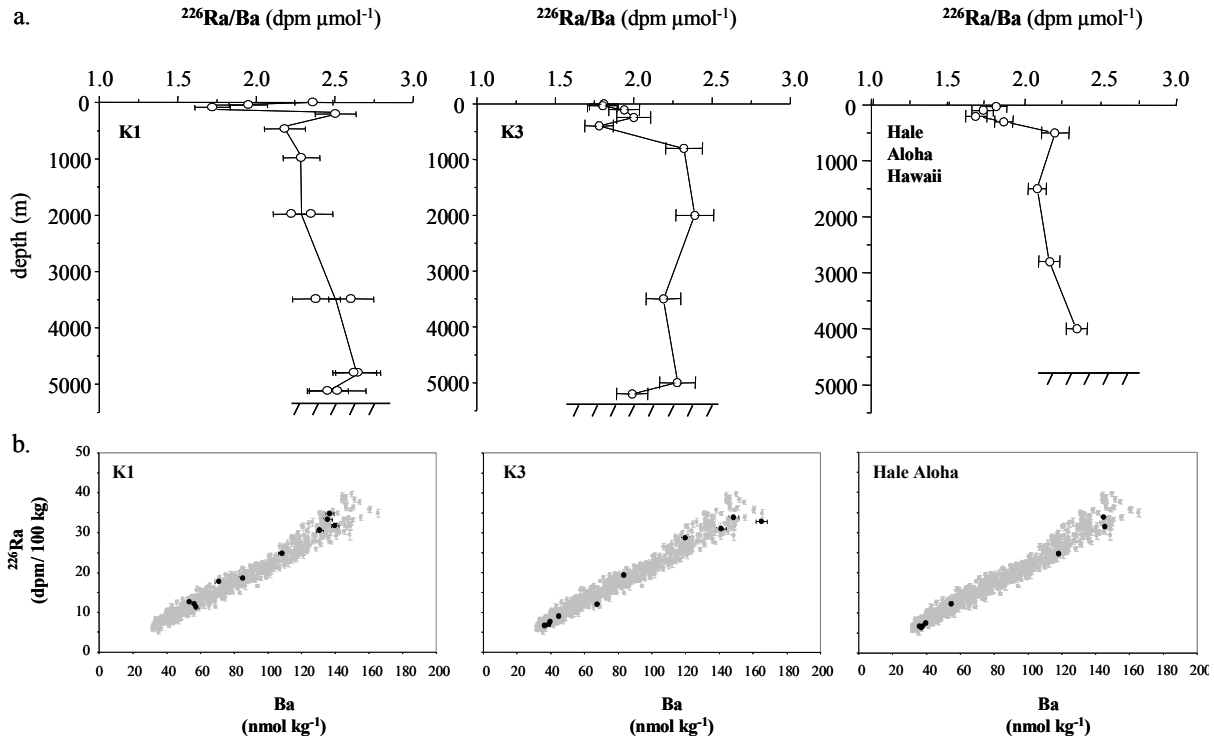


Figure 21 : (a.) Profils verticaux ^{226}Ra/Ba à trois stations dans l'Océan Pacifique : stations K1 et K3 dans le Pacifique nord-ouest ; station "old Hale Aloha" au large d'Hawaii (van Beek et al., en prép.). (b.) Relation entre ^{226}Ra et Ba obtenue à chaque station comparée avec la relation globale obtenue avec les données GEOSECS.

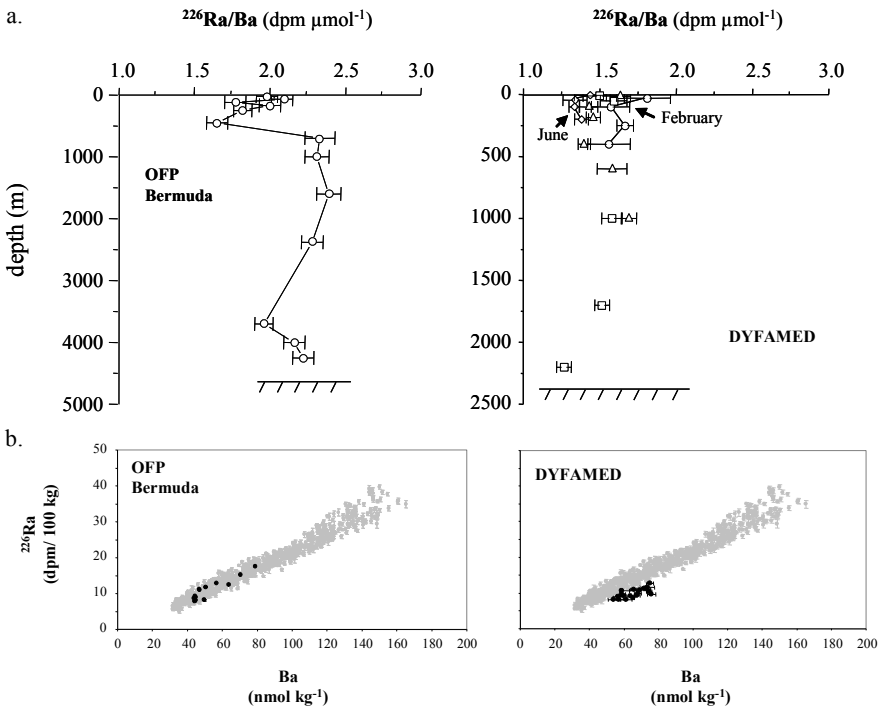


Figure 22 : (a.) Profils verticaux ^{226}Ra/Ba à la station OFP, Océan Atlantique (van Beek et al., 2007) et à la station DYFAMED, Mer Méditerranée (van Beek et al., 2009). (b.) Relation entre ^{226}Ra et Ba obtenue à chaque station comparée avec la relation globale obtenue avec les données GEOSECS.

Pour les stations étudiées dans les océans Pacifique et Atlantique, les rapports ^{226}Ra/Ba en dessous de 500 m sont en accord avec la valeur de 2.3 dpm µmol^{-1}. Cependant, contrairement à de nombreux profils obtenus pendant GEOSECS, ces nouvelles données montrent des rapports ^{226}Ra/Ba significativement plus faibles dans les 500 premiers mètres (Figures 21 et 22). Néanmoins, la comparaison entre la relation ^{226}Ra-Ba obtenue à ces stations avec la relation gobale obtenue au cours du programme GEOSECS ne montre pas de données qui sortent du nuage de données, y compris pour les données obtenues dans les 500 premiers mètres de la colonne d'eau qui présentaient des rapports ^{226}Ra/Ba faibles. La station DYFAMED présente des rapports ^{226}Ra/Ba particulièrement faibles sur toute la colonne d'eau. Les rapports ^{226}Ra/Ba obtenus à cette station sortent de la relation globale obtenue au cours du programme GEOSECS (qui ne prenait pas en compte de données de la Mer Méditerranée). L'étude temporelle menée à la station DYFAMED suggère une diminution du rapport ^{226}Ra/Ba au cours du temps (de février à juin), diminution qui peut être associée au développement du bloom phytoplanctonique (Figure 22). Davantage d'études suivant l'évolution du rapport ^{226}Ra/Ba dans la colonne d'eau permettraient de confirmer ces observations. Ces nouvelles données montrent que le rapport ^{226}Ra/Ba n'est pas constant dans

tous les bassins. Un biais est donc introduit pour les applications qui considèrent le rapport de 2.3 dpm µmol^{-1} comme valeur de référence universelle.

Si l'on regarde de plus près les rapports ^{226}Ra/Ba obtenus au cours du programme GEOSECS sur la verticale, on s'aperçoit que certaines stations présentent également des rapports plus faibles dans les 500 premiers mètres de la colonne d'eau. C'est notamment le cas pour les stations #226, #420 et #93 (Figure 23).

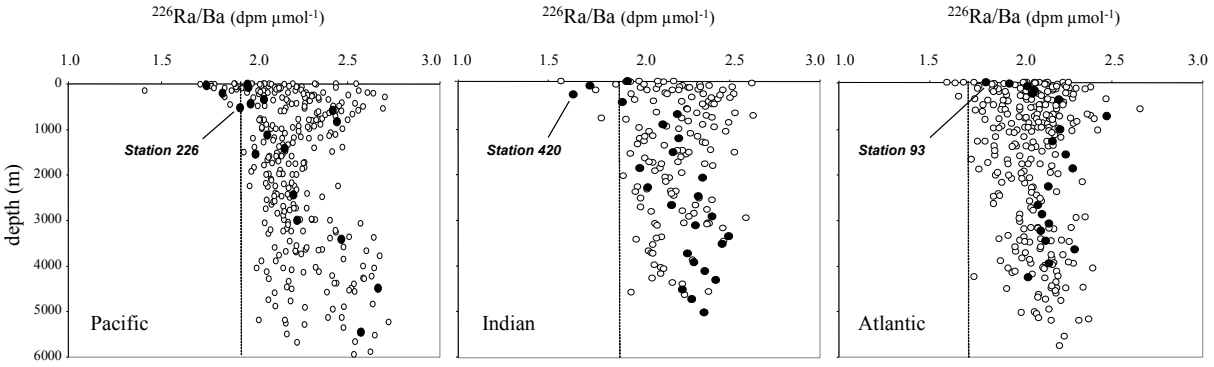


Figure 23 : Compilation des rapports ^{226}Ra/Ba déterminés pendant le programme GEOSECS dans les bassins Pacifique, Indien, Atlantique et présentés sous la forme de profils verticaux. Les profils de rapports ^{226}Ra/Ba obtenus aux stations #226 (Océan Pacifique), #420 (Océan Indien) et #93 (Océan Atlantique) sont identifiés par des ronds noirs.

Cette tendance n'est cependant pas observable à toutes les stations de GEOSECS. Il est possible que la diminution des rapports ^{226}Ra/Ba en surface ne présente pas un caractère universel (phénomène pas présent partout) ou bien que cette diminution soit le résultat d'un phénomène saisonnier (phénomène pas présent toute l'année). Il est également possible que les plus grandes barres d'erreur sur les mesures d'activités ^{226}Ra et de concentrations Ba déterminées pendant GEOSECS aient pu masquer cette diminution à certaines stations.

La diminution du rapport ^{226}Ra/Ba observée dans les 500 premiers mètres de la colonne d'eau peut *a priori* être expliqué soit par la biologie (développement d'organismes qui affectent la signature ^{226}Ra/Ba de la phase dissoute), soit par la physique (ex : advection d'une masse d'eau avec une signature ^{226}Ra/Ba différente). Nous avons donc cherché à étudier les activités ^{226}Ra, les concentrations Ba et les rapports ^{226}Ra/Ba de la phase particulaire afin de savoir si la diminution des rapports ^{226}Ra/Ba pouvaient être reliés à une signature particulière dans la phase particulaire. En parallèle à la construction de profils de ^{226}Ra, Ba et ^{226}Ra/Ba dans la phase dissoute, nous avons donc construit - à chaque station étudiée - des profils de ^{226}Ra, Ba et ^{226}Ra/Ba obtenus en analysant les particules en suspension

collectées au moyen de pompes *in situ*. Les mesures réalisées dans les particules en suspension collectées à la station OFP indiquent des rapports ^{226}Ra/Ba plus élevés dans les 500 premiers mètres de la colonne d'eau, alors que les rapport ^{226}Ra/Ba sont plus faibles dans la phase dissoute (Figure 24).

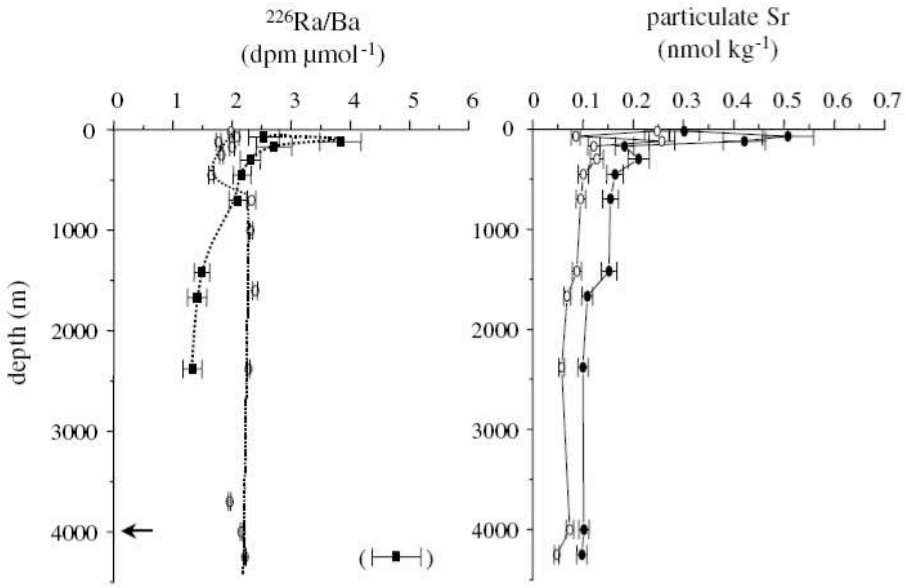


Figure 24 : Rapports ^{226}Ra/Ba déterminés dans la phase dissoute (ronds ouverts) et dans la phase particulaire (particules en suspension ; carrés noirs) à la station OFP au large des Bermudes. Concentration de Sr dans la phase particulaire (ronds noirs : Sr total ; ronds ouverts : Sr corrigé du Sr associé aux carbonates) (van Beek et al., 2007).

Nous avons analysé dans le matériel particulaire les concentrations de Sr en excès (Sr corrigé du Sr associé aux carbonates). Ce Sr en excès (Sr_{ex}) est un indicateur de la présence dans le matériel particulaire d'Acanthaires qui possèdent un squelette de célestite ($SrSO_4$). Des populations importantes d'Acanthaires ont été décrites au large des Bermudes (Michaels, 1988 ; Michaels et al., 1995). Comme la célestite est très soluble, la filtration *in situ* ne permet pas de récupérer l'intégralité des Acanthaires présents à une profondeur donnée. Les concentrations de Sr_{ex} particulaire ne constituent donc pas un indicateur quantitatif. Nous les utilisons comme un indicateur de la présence d'Acanthaires. Les concentrations de Sr_{ex} sont plus élevées dans les 200 premiers mètres de la colonne d'eau, ce qui est en accord avec la profondeur à laquelle ces organismes sont communément rencontrés (Michaels, 1988 ; Michaels et al., 1995). Les pics de Sr_{ex} et de ^{226}Ra/Ba sont observés à des profondeurs similaires. Il semble donc que ce sont les Acanthaires qui contrôlent les rapports ^{226}Ra/Ba, du moins en surface. Cette observation suggère que les Acanthaires concentrent du ^{226}Ra et du Ba, mais que l'incorporation de ^{226}Ra et de Ba se fait dans un rapport différent de celui de

l'eau de mer. Il semble donc qu'il s'opère un fractionnement entre ^{226}Ra et Ba au moment du transfert vers la phase particulaire, fractionnement en faveur du ^{226}Ra, d'où un rapport $^{226}Ra/Ba$ supérieur à 2.3 dpm μmol^{-1} dans la phase particulaire. Alors que les particules s'enrichissent en ^{226}Ra ($^{226}Ra/Ba$ élevé), l'eau à l'inverse s'appauvrit en ^{226}Ra ($^{226}Ra/Ba$ plus faible). En dessous de 200 m de profondeur, les concentrations de Sr_{ex} diminuent (moins d'Acanthaires) tout comme le rapport $^{226}Ra/Ba$ (Figure 24). Entre 200 et 500 m, la barytine ($BaSO_4$) se forme (Dehairs et al., 1980 ; Bishop et al., 1988) et incorpore du ^{226}Ra (Legeleux et Reyss, 1996). La précipitation de barytine se produit suite à la reminéralisation de matière organique exportée de la zone euphotique (Dehairs et al., 1980) et/ou suite à la dissolution des squelettes d'Acanthaires (Bernstein et al., 1992 ; Bernstein et Byrne, 2004, Jacquet et al., 2007). Des maxima de rapport $^{226}Ra/Ba$ similaires à ceux observés à la station OFP ont été observés dans les particules en suspension collectées en Mer Méditerranée (van Beek et al., 2009 ; Figure 25). En outre, la présence d'Acanthaires a pu être mise en évidence dans le matériel particulaire prélevé à la station DYFAMED (Figure 26). Des valeurs élevées du rapport $^{226}Ra/Ba$ ont également été observées dans le matériel particulaire collecté dans le Pacifique nord-ouest (Figure 27).

Nous avons étudié le rapport $^{226}Ra/Ba$ des particules collectées au moyen de pièges à particules, à la station DYFAMED (Figure 25) ainsi qu'à la station OFP (Figure 28). Des rapports $^{226}Ra/Ba$ élevés ont été également trouvés dans le matériel particulaire collectés par les pièges à particules placés dans le haut de la colonne d'eau et peuvent être reliés de la même manière à des Acanthaires ou à de la barytine formée suite à la dissolution des squelettes d'Acanthaires. Les Acanthaires n'étant pas retrouvés dans les pièges profonds, la signature $^{226}Ra/Ba$ observée y est plus faible.

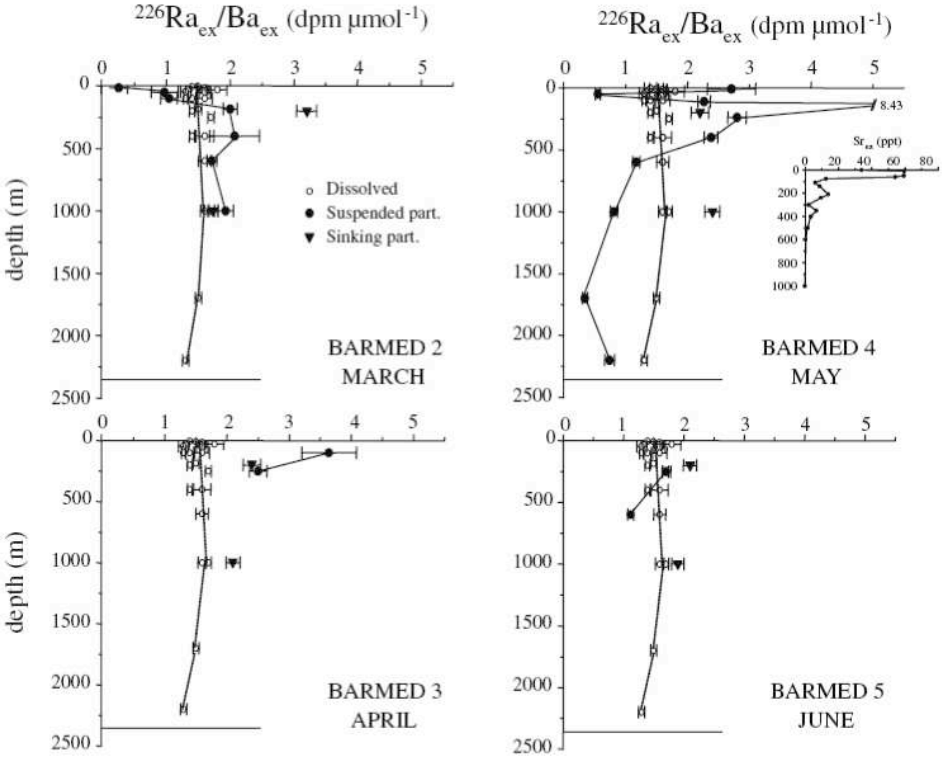


Figure 25 : Rapports ^{226}Ra/Ba déterminés à différentes périodes de l'année dans la phase dissoute (ronds ouverts) et dans la phase particulaire (particules en suspension en ronds noirs et grosses particules collectées par les pièges à particules en triangles noirs) à la station DYFAMED en Mer Méditerranée. Les concentrations de Sr_{ex} (Sr corrigé du Sr associé aux carbonates) dans la phase particulaire sont rapportées pour le mois de mai (van Beek et al., 2009).

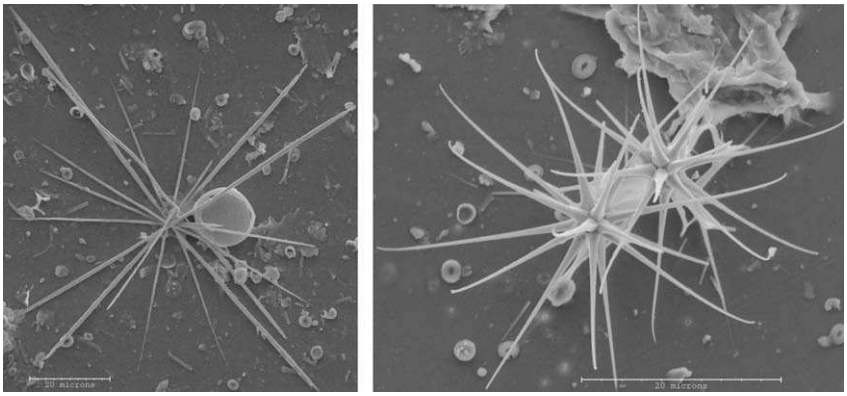


Figure 26 : Squelettes d'Acanthaires ($SrSO_4$) prélevés à la station DYFAMED (Mer Méditerranée) et observés au microscope électronique à balayage (SEM) (van Beek et al., 2009).

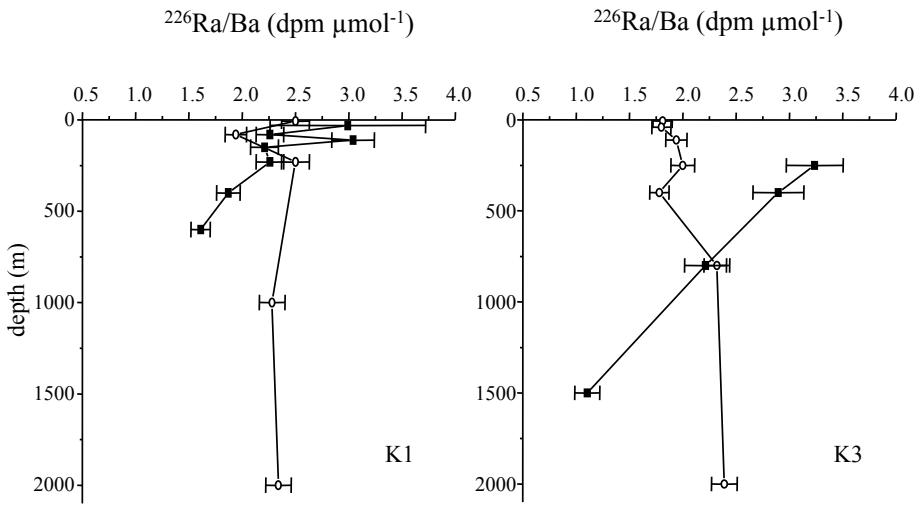


Figure 27 : Rapports ^{226}Ra/Ba déterminés dans la phase dissoute (ronds ouverts) et dans la phase particulaire (particules en suspension ; carrés noirs) aux stations K1 et K3 dans le Pacifique nord-ouest (van Beek et al., en prép.).

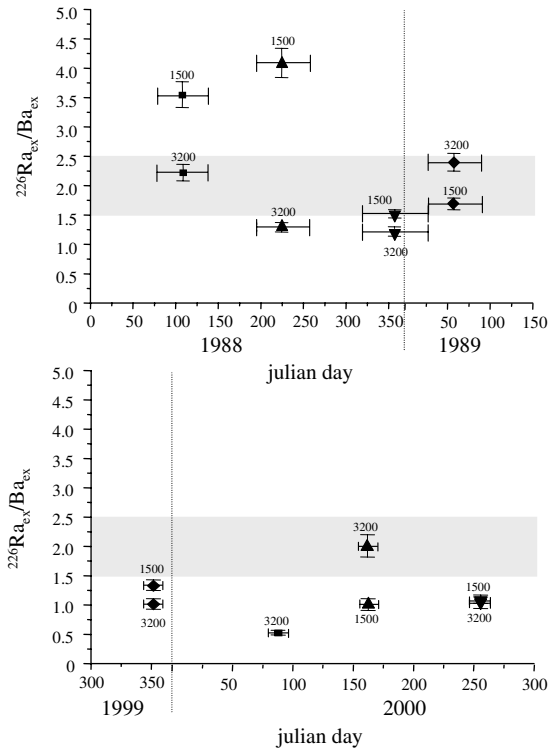


Figure 28 : Etude de la variabilité temporelle du rapport ^{226}Ra/Ba déterminé dans les pièges à particules placés à 1500 m et 3200 m à la station OFP (van Beek et al., 2007).

2. Etude des rapports ^{228}Ra/^{226}Ra (dissous, particulaire) :

Nous avons également étudié les rapports ^{228}Ra/^{226}Ra dans les différentes

phases particulaires au niveau de trois sites : station OFP au large des Bermudes (van Beek et al., 2007), station DYFAMED en Mer Méditerranée (van Beek et al., 2009) et stations K1 et K3 dans le Pacifique nord-ouest (données non publiées). Ce travail fait suite au travail réalisé par Legeleux et Reyss (1996) au cours du programme EUMELI (Océan Atlantique). Ces auteurs ont comparé les signatures $^{228}Ra/^{226}Ra$ (ou $^{228}Ra_{ex}/^{226}Ra_{ex}$) de la phase dissoute à la signature des grosses particules collectées au moyen des pièges à particules. La signature isotopique de l'eau de mer présentant un gradient très marqué sur la colonne d'eau océanique, le rapport $^{228}Ra/^{226}Ra$ déterminé dans les particules permet de caractériser la profondeur à laquelle les particules ont incorporé la signature de l'eau de mer (Figure 29). On peut considérer que le principal vecteur de radium dans la colonne d'eau est la barytine, relativement résistante à la dissolution ($BaSO_4$). Le profil du rapport $^{228}Ra/^{226}Ra$ mesuré dans les particules indique (i) que la barytine se forme autour de 250 m de profondeur - enregistrant ainsi le rapport $^{228}Ra/^{226}Ra$ de l'eau de mer à cette profondeur - et (ii) que le rapport $^{228}Ra/^{226}Ra$ enregistré est préservé tout au long de la chute des particules vers le sédiment (rapport constant).

Nous avons appliqué cette méthode dans d'autres régions océaniques en comparant les rapports déterminés dans (i) la phase dissoute, (ii) les particules collectées par les pièges à particules, et (iii) pour la première fois dans les particules en suspension collectées au moyen de pompes *in situ*. Les résultats obtenus à la station OFP sont présentés sur la Figure 30.

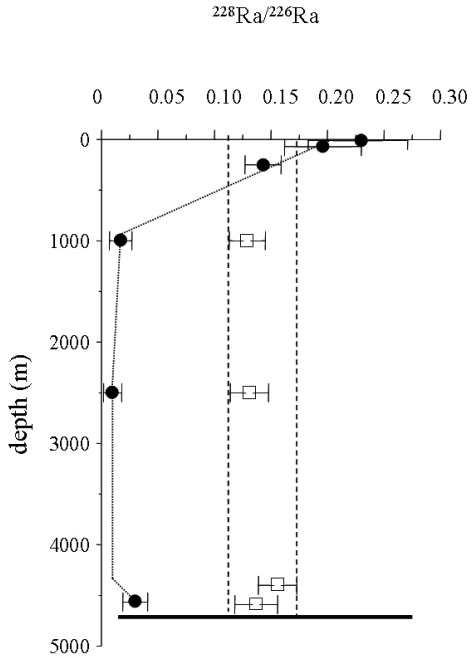


Figure 29 : Comparaison entre les rapports $^{228}Ra/^{226}Ra$ des particules collectées au moyen des pièges à particules (carrés ouverts) et les rapports de l'eau de mer (ronds noirs) (Legeleux et Reyss, 1996).

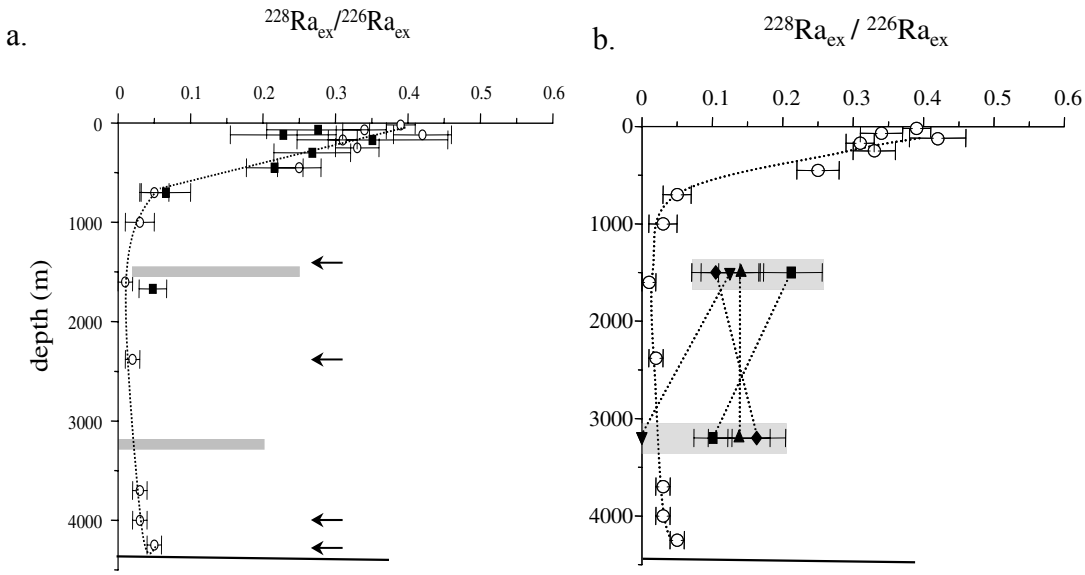


Figure 30 : a. Rapports $^{228}Ra/^{226}Ra$ des particules en suspension (carrés noirs) comparés au rapport de l'eau de mer (cercles ouverts) à la station OFP; b. Rapports $^{228}Ra/^{226}Ra$ des particules collectées au moyen des pièges à particules à différentes périodes de l'année 1988-89 (symboles noirs) comparés au rapport de l'eau de mer (cercles ouverts). Les flèches indiquent les profondeurs pour lesquelles le ^{228}Ra n'a pas pu être détecté (van Beek et al., 2007).

L'analyse du rapport $^{228}Ra/^{226}Ra$ dans les particules en suspension à la station OFP montre une tendance différente de celle rapportée par Legeleux et Reyss (1996) pour les particules des pièges (Figure 30 a). Les rapports $^{228}Ra/^{226}Ra$ des particules en suspension collectées dans les 1000 premiers mètres de la colonne d'eau sont identiques à ceux de l'eau de mer, ce qui indique que les particules ont incorporé le rapport de l'eau à la profondeur où ces particules ont été échantillonnées. Ces résultats indiquent que la barytine (principal vecteur du signal $^{228}Ra/^{226}Ra$) peut se former dans les 1000 premiers mètres de la colonne d'eau et que sa formation n'est pas restreinte aux 250 premiers mètres de la colonne d'eau comme supposé précédemment. Les particules collectées au moyen des pièges au site OFP (particules plus grosses) présentent des rapports $^{228}Ra/^{226}Ra$ plus élevés que l'eau à la même profondeur, ce qui indique que ces particules ont incorporé le signal $^{228}Ra/^{226}Ra$ à une profondeur moindre (Figure 30 b). Cependant, cette étude montre une variabilité saisonnière importante. Nous interprétons ces variations du rapport $^{228}Ra/^{226}Ra$ comme étant le résultat de processus d'agrégation et de désagrégation de cristaux de barytine formés à des profondeurs différentes. L'agrégation de particules en suspension (avec un rapport $^{228}Ra/^{226}Ra$ faible) diminue donc le rapport $^{228}Ra/^{226}Ra$ des particules collectées dans les pièges. L'étude du rapport $^{228}Ra/^{226}Ra$ dans les particules fournit donc des informations sur la dynamique des

particules dans la colonne d'eau. Des tendances similaires ont été obtenues à la station DYFAMED (van Beek et al., 2009) et dans le Pacifique nord-ouest (données non publiées).

3. Implications pour la datation par le rapport ^{226}Ra/Ba

L'étude des profils de rapports ^{226}Ra/Ba dans la colonne d'eau actuelle fournit des informations qui permettent de contraindre les outils utilisés pour étudier les variations passées de l'océan (paléocéanographie). La mesure du rapport ^{226}Ra/Ba enregistré par les coquilles de mollusques bivalves et la barytine sédimentaire ($BaSO_4$) permet de dater ces coquilles et les sédiments dans lesquels la barytine s'est accumulée (Paytan et al. 1996 ; Berkman et Ku, 1998 ; van Beek et Reyss, 2001 ; van Beek et al., 2002 ; Staubwasser et al., 2004 ; Schmidt et Cochran, 2010). Cette méthode de datation se base sur l'hypothèse selon laquelle les coquilles et la barytine incorporent le rapport ^{226}Ra/Ba de l'eau de mer et que ce rapport est resté constant au cours de l'Holocène (10 000 dernières années). En particulier, la datation des coquilles considère un rapport initial de 2.3 dpm μmol^{-1} (Berkman et Ku, 1998 ; Staubwasser et al., 2004 ; Schmidt et Cochran, 2010), rapport déduit de la compilation des données acquises pendant le programme GEOSECS. Les résultats présentés ici montrent que ce rapport n'est pas constant dans l'océan. Considérer la valeur de 2.3 dpm μmol^{-1} comme rapport initial incorporé dans les coquilles peut donc induire des biais dans les âges déterminés par cette méthode.

La méthode de datation par la mesure du rapport ^{226}Ra/Ba de la barytine sédimentaire n'est pas affectée par ce biais potentiel car cette méthode ne repose pas sur la mesure d'un seul échantillon à partir duquel on déduirait l'âge en connaissant le rapport initial. Cette méthode se base sur l'estimation d'une vitesse de sédimentation obtenue en mesurant de nombreux échantillons séparés tout au long de la carotte de sédiment (Figure 31). La diminution du rapport ^{226}Ra/Ba de la barytine en fonction de la profondeur dans le sédiment (décroissance radioactive du ^{226}Ra) fournit cette estimation de la vitesse de sédimentation qui ne nécessite donc pas de connaître le rapport ^{226}Ra/Ba initial. Nous pouvons ensuite estimer des âges dans la carotte pour la période holocène. Nous avons montré que cette méthode était particulièrement utile pour estimer les âges réservoirs marins, une fois les âges ^{226}Ra comparés aux âges ^{14}C. Nous avons ainsi pu fournir des estimations d'âges réservoirs marins pour la période holocène dans l'Océan Austral (van Beek et al., 2002). Les âges réservoirs marins sont particulièrement difficiles à obtenir. En particulier, l'Océan Austral constitue une région où il existe très peu d'informations sur les âges réservoirs passés. Cette même méthode a été appliquée récemment sur une carotte prélevée au large de la Terre Adélie en Antarctique

(projet TARDHOL ; PI : Xavier Crosta). Certaines analyses (^{238}U, ^{232}Th, Ba) sont encore en cours.

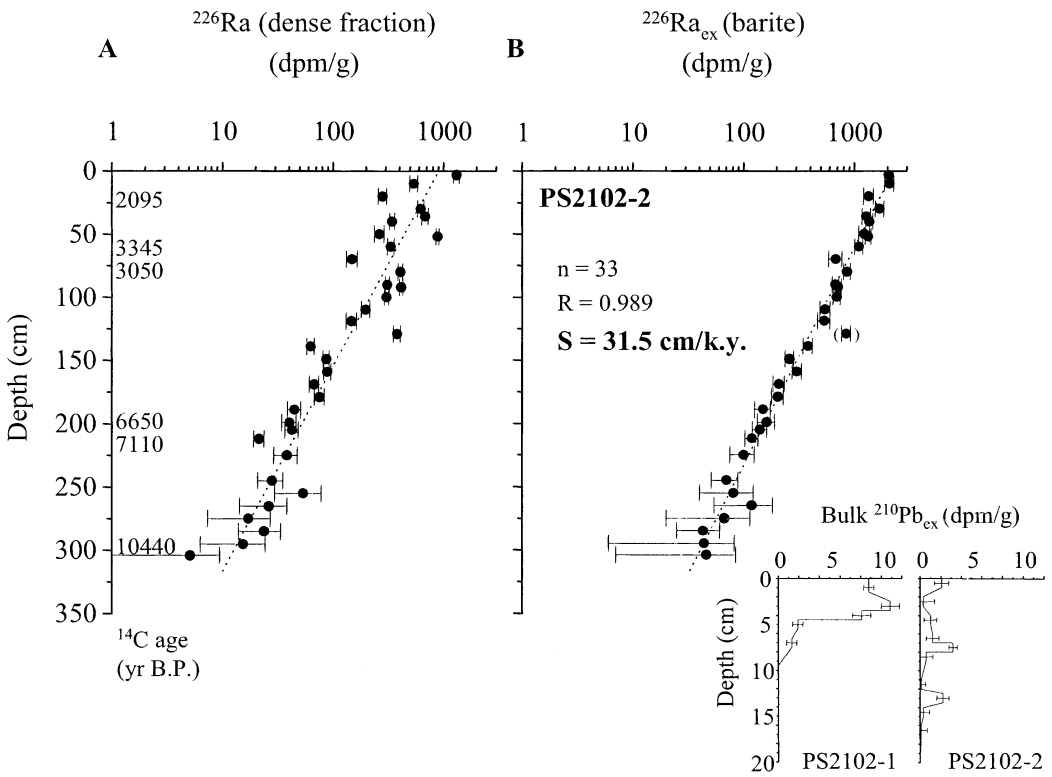


Figure 31 : Diminution des activités ^{226}Ra de la barytine séparée de la carotte PS2102-2 (Océan Austral) en fonction de la profondeur de sédiment. A : Activités ^{226}Ra mesurées dans les fractions denses séparées du sédiment (qui contiennent des minéraux lourds, dont la barytine). B : Activités ^{226}Ra normalisées à la teneur en barytine dans les fractions denses. La décroissance du ^{226}Ra de la barytine permet d'estimer la vitesse de sédimentation et de déduire des âges pour la carotte. Ces âges peuvent être comparés aux âges fournis par la méthode ^{14}C afin de déterminer les âges réservoir passés (van Beek et al., 2002).

Nous avons cependant rencontré dans certaines régions du globe des profils d'activités ^{226}Ra dans la barytine sédimentaire qui présentaient clairement une anomalie : deux pentes différentes de décroissance pouvaient être observées dans des carottes collectées dans le Pacifique équatorial central (van Beek et al., 2004 ; Figure 32). Ce résultat suggère que le rapport $^{226}Ra/Ba$ de la barytine accumulée dans les sédiments a pu varier au cours de l'Holocène. Nous avons proposé qu'au cours de la première moitié de l'Holocène, la barytine s'est accumulée dans le sédiment avec un rapport $(^{226}Ra/Ba)_1$ et dans la deuxième moitié avec un rapport différent $(^{226}Ra/Ba)_2$, ce qui a conduit à deux pentes différentes dans le sédiment (Figure 32). La détermination du « focusing factor » (intensité du transport latéral estimée au moyen du flux accumulé de ^{230}Th) nous a permis de proposer que des variations de la redistribution du sédiment par les courants de fond au cours de l'Holocène pouvait expliquer

ces changements de rapport $^{226}Ra/Ba$ observés dans la barytine qui s'accumule dans les sédiments. Une intensification des courants de fond pourrait contribuer à redistribuer de la barytine plus ancienne (présentant un rapport $^{226}Ra/Ba$ plus faible). A l inverse, la diminution de l'intensité de ces courants de fond conduirait à l'accumulation de barytine avec un rapport $^{226}Ra/Ba$ plus fort. Nous ne pouvons cependant pas tout à fait exclure - notamment à la lumière des résultats présentés ici dans la colonne d'eau - que le rapport $^{226}Ra/Ba$ dans les 500 premiers mètres de la colonne d'eau ait pu changer au cours de l'Holocène, rapport qui est enregistré par la barytine.

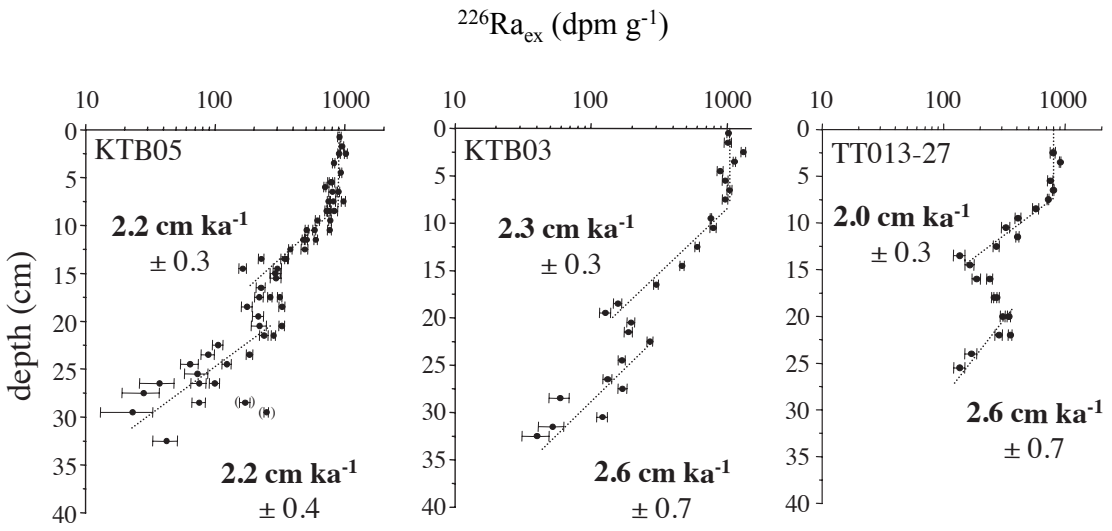


Figure 32 : Activités $^{226}Ra_{ex}$ de la barytine séparée des carottes KTB05, KTB03 et TTO13-27 (Pacifique équatorial central). On peut observer deux pentes décalées sur ces profils qui suggèrent un changement du rapport $^{226}Ra/Ba$ de la barytine accumulée dans les sédiments au cours de l'Holocène.

Nous avons récemment testé l'utilisation d'une méthode de datation basée sur la décroissance des activités ^{226}Ra de la barytine ($BaSO_4$) accumulée dans les sédiments. Contrairement à la méthode utilisée précédemment (Paytan et al., 1996 ; van Beek et Reyss, 2001 ; van Beek et al., 2002), nous avons cherché à ne dater qu'un seul niveau. Plutôt que de comparer le rapport $^{226}Ra/Ba$ de la barytine sédimentaire séparée de ce niveau au rapport supposé incorporé dans la colonne d'eau (en considérant par exemple la valeur de 2.3 dpm μmol^{-1}), nous avons considéré le rapport initial comme étant celui déterminé dans des barytines collectées avant accumulation dans le sédiment (van Beek et al., in press). Ce dernier échantillon a été prélevé le plus près possible du sédiment profond au moyen d'une pompe *in situ* qui permet de collecter les particules en suspension dans l'eau de mer. Nous avons testé cette méthode (i) en séparant la barytine du niveau 15 cm (situé en dessous de la

couche bioturbée) d'une carotte prélevée à la station A3 pendant le projet KEOPS sur le Plateau de Kerguelen et (ii) en analysant les particules en suspension collectées à 450 m de profondeur à la station A3 (fond à 520 m). Nous avons comparé les rapports $^{226}Ra_{ex}/Ba_{ex}$ déterminés dans ces deux échantillons. En supposant que la diminution du rapport $^{226}Ra/Ba$ entre l'échantillon collecté dans les eaux de fond (1.5 dpm µmol^{-1}) et celui séparé du sédiment (0.39 dpm µmol^{-1}) est associé à la décroissance radioactive du ^{226}Ra, le niveau dans la carotte peut ainsi être daté (Figure 33). Ces mesures ont été effectuées dans le cadre du projet FLUKER (INSU).

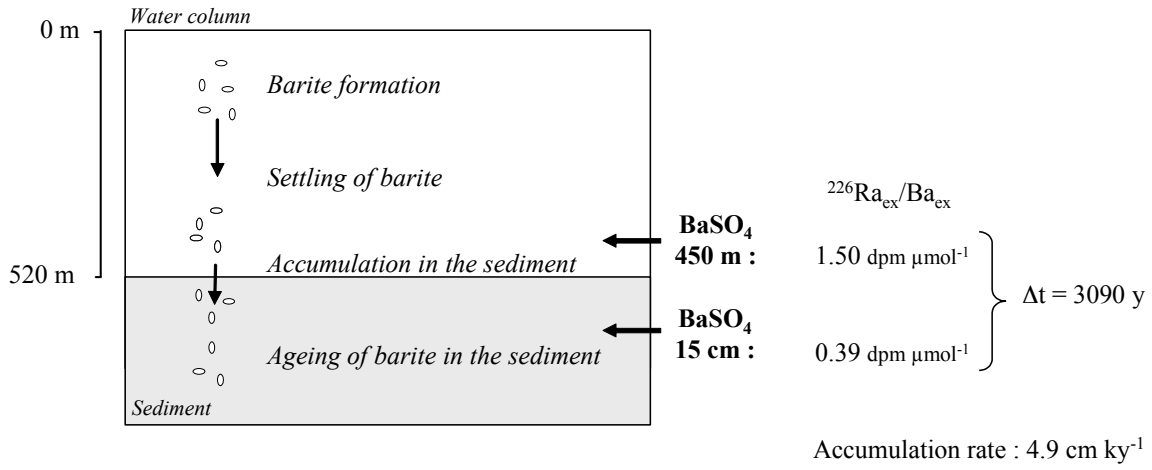


Figure 33 : Comparaison des activités ^{226}Ra (ou du rapport $^{226}Ra/Ba$) de la barytine collectée à 450 m dans la colonne d'eau aux activités de la barytine accumulée dans les sédiments à la station A3 du projet KEOPS sur le plateau de Kerguelen (van Beek et al., in press). Un âge de 3 090 ans est ainsi obtenu pour le niveau 15 cm, ce qui fournit un taux d'accumulation de 5 cm/ 1000 ans.

4. Conclusions :

Nous avons pu apporter des données et des informations nouvelles sur le cycle du radium, grâce à des mesures uniques d'activités radium (^{226}Ra, ^{228}Ra) réalisées dans les particules en suspension. Nous sommes à ce jour les seuls au monde à effectuer ce type d'analyse. Cette expertise permet d'explorer les interactions dissous-particulaires et de fournir des informations susceptibles de nous aider à mieux comprendre le cycle du radium. Ces travaux ont été menés au-niveau de différents bassins océaniques afin de tester la variabilité spatiale des interactions dissous-particulaires. Les études menées au large des Bermudes à la

station OFP (van Beek et al., 2007), à la station DYFAMED en Mer Méditerranée (van Beek et al., 2009) et aux stations K1 et K3 dans le Pacifique nord-ouest montrent des tendances comparables dans les rapports ^{226}Ra/Ba particulaires et dissous. Ces résultats montrent qu'il existe un fractionnement entre ^{226}Ra et Ba dans les 500 premiers mètres de la colonne d'eau au moment de l'incorporation de ces éléments dans la phase particulaire, ce qui conduit à un rapport ^{226}Ra/Ba plus élevé dans la phase particulaire que dans la phase dissoute. Les Acanthaires qui fabriquent un squelette de célestite semblent impliqués dans ce fractionnement. Le cycle du radium est donc affecté par les Acanthaires. En dessous de 250 m, à des profondeurs où les Acanthaires ne sont plus présents, c'est la barytine qui est le vecteur du radium particulaire dans la colonne d'eau. Il est possible que la barytine formée suite à la dissolution des squelettes d'Acanthaires présente elle-aussi un rapport ^{226}Ra/Ba élevé (c'est à dire supérieur à celui de l'eau). L'étude du rapport ^{228}Ra/^{226}Ra dans les différents pools de particules fournit des informations sur l'origine des particules dans la colonne d'eau et sur leur dynamique tout au long de leur chute vers le sédiment (ex : processus d'agrégation/ désagrégation). D'autre part, les informations obtenues dans la colonne d'eau actuelle permettent de contraindre les outils utilisés en paléocéanographie. En particulier, les variabilités spatiale et temporelle que nous avons mises en évidence au niveau des rapports ^{226}Ra/Ba déterminés dans la colonne d'eau ont des conséquences sur la méthode de datation basée sur l'utilisation de ce rapport (ex : datation de coquilles carbonatées). Enfin, la modélisation permettrait de mieux quantifier l'impact des particules marines (acanthaires, barytine) sur le cycle du radium dans l'océan. En intégrant les nouvelles informations obtenues dans ce travail, l'outil ^{226}Ra/Ba pourrait peut-être être réhabilité en tant que chronomètre de la circulation thermohaline, comme cela avait été proposé pendant GEOSECS.

CHAPITRE IV :

ECHANGES CÔTE-LARGE, TRACAGE DE LA CIRCULATION ET DU MELANGE DANS L'OCEAN

I. Etude de la fertilisation naturelle en fer au large des îles Kerguelen (Océan Austral)

1. Etat de l'art

L'Océan Austral constitue la plus grande région HNLC (« High Nutrient Low Chlorophyll ») du globe. Malgré des concentrations en sels nutritifs élevées, la production primaire, paradoxalement, y est faible (Figure 34). John Martin a proposé que la limitation par certains éléments chimiques et notamment le fer, essentiel au phytoplancton, pouvait expliquer ce paradoxe (Martin et al., 1990). Des expériences de fertilisation artificielle en fer ont ainsi été menées *in situ*, à méso-échelle, dans ces régions HNLC pour tester cette hypothèse (eg. Boyd et al. 2007 ; de Baar et al. 2005). Ces expériences ont effectivement montré que la fertilisation en fer permettait le développement du phytoplancton dans ces régions, développement qui induit une réduction de la pression partielle de CO_2. Même si cela est vivement débattu, il y a donc une dimension climatique à ce résultat, à savoir que la fertilisation en fer à grande échelle des régions HNLC pourrait diminuer les concentrations en CO_2 - gaz à effet de serre - de l'atmosphère.

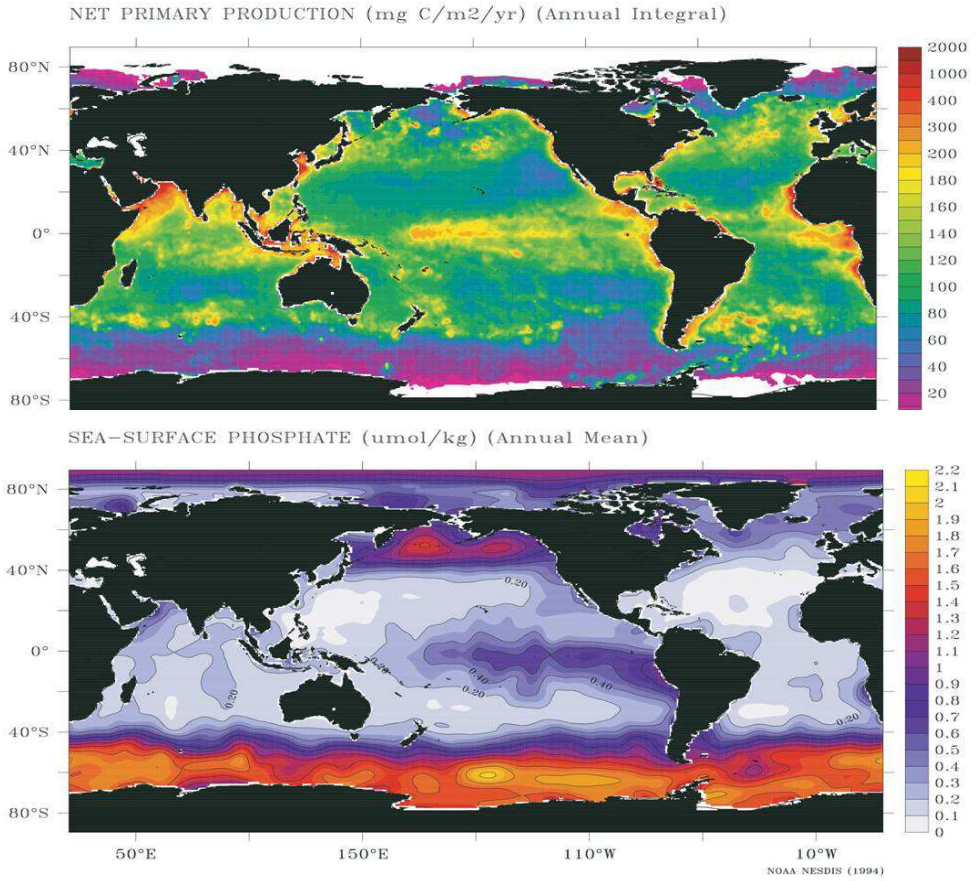


Figure 34 : Mise en parallèle de la carte de la production primaire dans les océans avec celle de la concentration en phosphates des eaux de surface. L'Océan Austral constitue la principale zone HNLC du globe.

En parallèle à ces expériences de fertilisation artificielles, certains scientifiques se sont tournés vers l'étude de panaches de phytoplancton qui se développent annuellement au large d'îles situées au milieu de l'Océan Austral, en zone HNLC. La France a été pionnière dans cette démarche. De la même manière que ce qui a été observé dans les expériences de fertilisation artificielles, ce développement de phytoplancton peut être expliqué par un apport naturel de fer qui fertilise les eaux du large (Blain et al., 2001). Les projets KEOPS (« KErguelen : compared study of the Ocean and the Plateau in Surface water ») et CROZEX (« CROZet natural iron bloom and EXport experiment ») sont ainsi nés pour étudier les blooms de phytoplancton au large des îles Kerguelen et Crozet, respectivement et ainsi comprendre les mécanismes de cette fertilisation (Blain et al., 2007 ; Pollard et al., 2007). Plus récemment, la péninsule Antarctique a fait l'objet d'une étude similaire (Dulaiova et al., 2009).

Dans ces trois études pluridisciplinaires, les isotopes du radium ont notamment été utilisés pour tracer les sources de fer à l'océan, quantifier les coefficients de mélange diffusifs horizontal K_h et/ou vertical K_z, tracer l'advection de masses d'eau susceptibles de fertiliser en fer les zones riches en phytoplancton et quantifier les flux de fer apportés verticalement ou horizontalement (Charette et al., 2007 ; van Beek et al., 2008 ; Dulaiova et al., 2009). En particulier, le ^{228}Ra a fourni des informations intéressantes. Le ^{228}Ra parvient aux masses d'eau suite à la diffusion depuis les sédiments profonds. Le ^{228}Ra constitue donc un traceur du fer apporté par les sédiments. Contrairement au fer qui est absorbé par le phytoplancton, le radium quant à lui reste dans la masse d'eau et se comporte comme un traceur conservatif. Cependant, les activités ^{228}Ra sont faibles dans l'Océan Austral. La difficulté d'analyser le ^{228}Ra fait que relativement peu d'études ont été menées dans l'Océan Austral (Figure 35). Kaufman et al.(1973) et Li et al.(1980) rapportent des activités mesurées dans les eaux de surface uniquement. Ces activités sont faibles dans l'océan ouvert et souvent proches des limites de détection (0.1 dpm/ 100 kg ou 10^{-18} g kg^{-1}). Des activités plus élevées sont mesurées à proximité des côtes. Le secteur Atlantique de l'Océan Austral reste le mieux documenté avec les études menées par Rutgers van der Loeff et al.(1994) et Hanfland (2002) qui présentent des profils verticaux d'activités ^{228}Ra. Le secteur Pacifique de l'Océan Austral n'est quant à lui quasiment pas documenté tandis que le secteur Indien l'est très peu, avec seulement quelques mesures ponctuelles réalisées en surface par Kaufman et al.(1973) avant que les projets CROZEX et KEOPS n'apportent des données au large de Crozet (Charette et al., 2007) et de Kerguelen (van Beek et al., 2008 ; Bourquin et al., 2008).

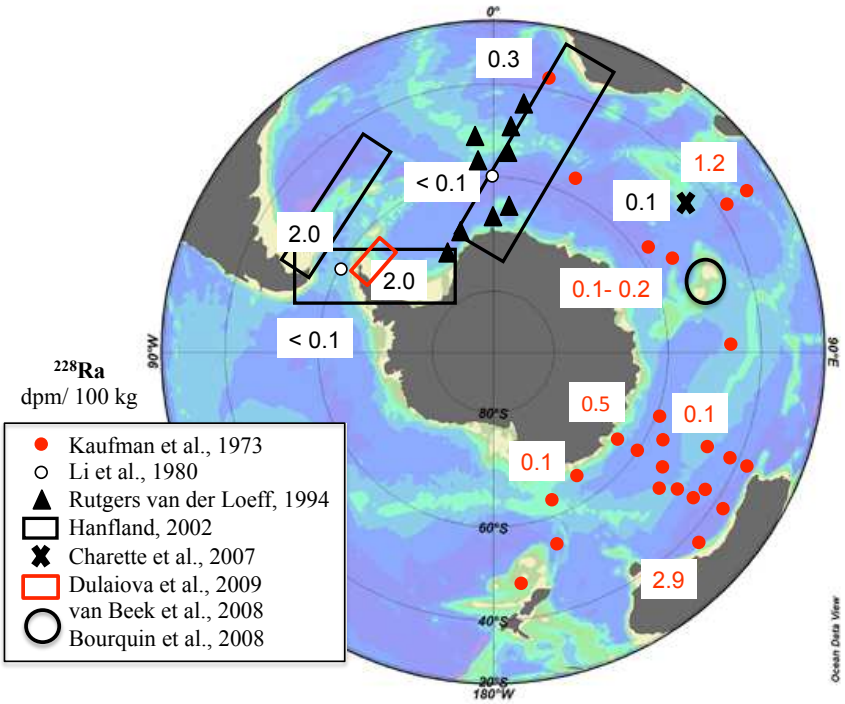


Figure 35 : Régions de l'Océan Austral documentées pour leur activité ^{228}Ra. Kaufman et al.(1973), Li et al.(1980) et Dulaiova et al.(2009) ne rapportent que des données en surface.

2. Le projet KEOPS (ANR-INSU-IPEV)

La première campagne océanographique du projet KEOPS (PI : Stéphane Blain) s'est déroulée entre janvier et février 2005 à bord du Marion Dufresne (chef de mission : Bernard Quéguiner). Ce projet pluridisciplinaire (physique, biologie, géochimie, géologie) visait à caractériser l'origine de la fertilisation en fer au niveau du Plateau de Kerguelen et à comprendre les mécanismes de cette fertilisation. Le devenir des écosystèmes (phytoplancton, zooplancton, bactéries) en parallèle au développement du bloom de phytoplancton a été suivi dans le temps (Figure 36). Trois transects A, B et C ont été étudiés et échantillonnés. Les résultats obtenus au niveau des stations du Plateau de Kerguelen ont été comparés à ceux obtenus au niveau de stations situées au large, en zone HNLC (stations C11 et Kerfix) (Blain et al., 2007).

Le projet KEOPS a constitué pour moi un projet majeur au cours de ces dix dernières années avec une participation à la campagne, l'encadrement de deux étudiants de M2R et d'une thèse de doctorat. Beaucoup d'échantillons ont été analysés (eau de mer, particules en suspension, sédiments marins). Marc Souhaut et moi-même avons participé à la campagne pour l'équipe de Géochimie Marine du LEGOS (45 jours de mer). A bord, nous avons assuré

les prélèvements d'eau de mer ainsi que les étapes de pré-concentration (chimique) en vue de l'analyse des isotopes du Ra (et ^{227}Ac), des isotopes du Nd, des terres rares, du ^{231}Pa et ^{230}Th. Nous avons également assuré la préparation et la récupération des filtres destinés à la collecte de particules en suspension au moyen de pompes *in situ*, la programmation et le déploiement des pompes, cette dernière étape étant réalisée avec l'aide de Lionel Scouarnec et Christophe Guillerm de la DT INSU. Nous avons également conduit à bord l'analyse des isotopes du radium à vie courte (^{223}Ra et ^{224}Ra) au moyen du RaDeCC emprunté à Walter Geibert (AWI, Bremerhaven). Les échantillons que nous avons collectés au cours de cette campagne ont permis de mener une étude multitraceur. Beaucoup d'étudiants et postdoctorants ont travaillé sur ces échantillons au LEGOS : trois thèses (Michael Bourquin ; Célia Venchiarutti ; Amandine Radic), une formation postdoctotrale (Yan Zhang), 3 stages de Master 2R. Les résultats obtenus ont conduit à la publication de plus de 6 articles signés par des auteurs de l'équipe de géochimie Marine (Bourquin et al., 2008 ; van Beek et al., 2008; Zhang et al., 2008; Venchiarutti et al., 2008 ; Venchiarutti et al., 2011 ; van Beek et al., in press).

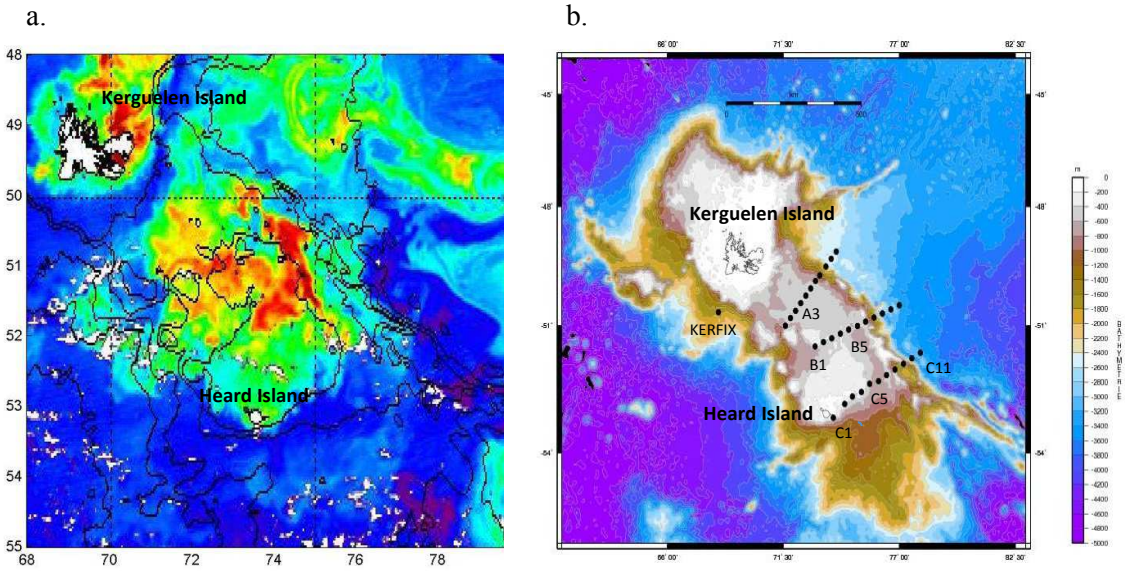


Figure 36 : a. Carte de la concentration de chlorophylle *a* au-niveau du Plateau de Kerguelen (image Modis) ; b. Sections étudiées sur le Plateau de Kerguelen pendant la campagne KEOPS (carte indiquant la bathymétrie).

3. Circulation des masses d'eau et mélange sur le Plateau de Kerguelen

Personnes impliquées : Michael Bourquin (stage de M2R puis thèse de doctorat), Julian Thévenet (stage de M2R), Sabine Cockenpot (stage de M2R), Marc Souhaut, Catherine

Jeandel (PI Géochimie), Pieter van Beek ; coll. Jean-Louis Reyss (LSCE/LSM), Matt Charette (WHOI, USA), Walter Geibert (AWI, Bremerhaven / Univ. Edimbourg, UK).

Nous avons analysé les 4 isotopes du radium (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra, ^{228}Ra) ainsi que, dans quelques échantillons, l'^{227}Ac. Notre objectif principal était de tracer - au moyen de ces isotopes - le transport du fer d'origine sédimentaire au niveau du plateau de Kerguelen. Nous avons ainsi cherché à tracer deux types de transport potentiels du fer issu des sédiments : (i) transport vertical par mélange diffusif sur le plateau (mélange associé aux ondes de marée internes) et (ii) transport horizontal par advection.

Advection et mélange vertical sur le plateau (^{228}Ra) : Les principaux profils verticaux d'activités ^{228}Ra sont rapportés sur la Figure 37. Des activités très faibles sont trouvées à la station Kerfix, à l'ouest du Plateau de Kerguelen, environ 0.1 dpm/ 100 kg, ce qui est en accord avec les activités trouvées dans l'océan ouvert de cette région océanique (Figure 35).

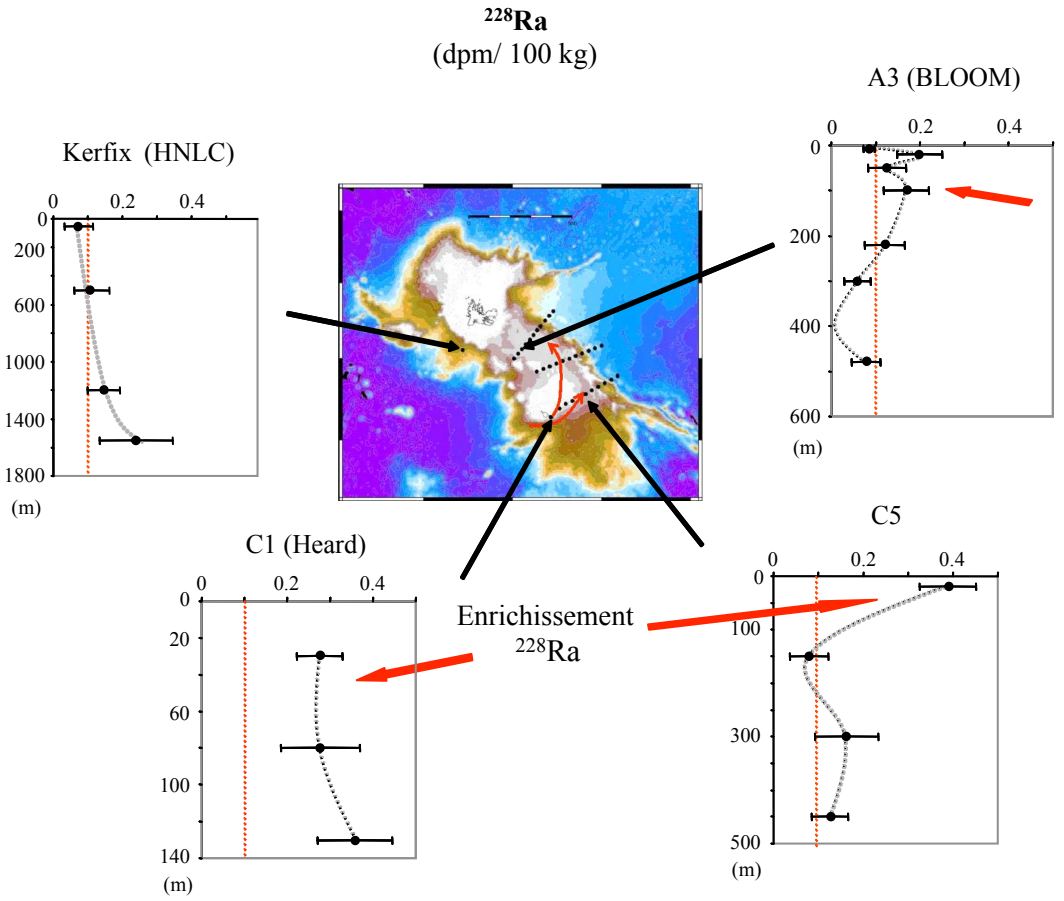


Figure 37 : Profils d'activités ^{228}Ra aux stations Kerfix (station référence HNLC), C1 (au large de l'île Heard), C5 (au sud du Plateau de Kerguelen) et A3 sur le Plateau (maximum de chlorophylle). Afin de faciliter la comparaison entre les activités des différentes stations, un trait vertical à 0.1 dpm/ 100 kg est reporté sur tous les profils (van Beek et al., 2008).

On trouve les activités les plus élevées au large de l'île Heard au sud du plateau de Kerguelen. La colonne d'eau peu épaisse à la station C1 (150 m) fait que le ^{228}Ra - qui diffuse depuis les sédiments riches en ^{232}Th - y est concentré. Une activité ^{228}Ra relativement élevée est également rencontrée dans les 50 premiers mètres à la station C5, également située au sud du Plateau de Kerguelen. Sur le Plateau de Kerguelen, à la station A3, on observe un enrichissement en ^{228}Ra dans les 200 premiers mètres de la colonne d'eau. Cet enrichissement ne provient pas des eaux de fond au niveau du plateau qui présentent des activités ^{228}Ra faibles. Les activités faibles de ^{228}Ra dans les eaux de fond à la station A3 peuvent s'expliquer par les faibles activités de ^{232}Th du sédiment (0.2 dpm g^{-1}) qui conduisent à un flux diffusif de ^{228}Ra hors du sédiment relativement faible. La faible concentration de ^{232}Th (d'origine lithogénique) dans les sédiments s'explique vraisemblablement par un effet de dilution résultant du flux important de silice biogène accumulé dans les sédiments à la station A3. L'enrichissement en ^{228}Ra dans les 200 premiers mètres de la colonne d'eau ne peut donc être expliqué que par un apport advectif.

Nous avons exclu un apport d'eau enrichie en ^{228}Ra issu des sédiments peu profonds déposés à proximité de l'île Kerguelen car le front polaire très marqué au sud de cette île semble empêcher tout transport vers le sud. Le courant associé à ce front est particulièrement visible sur la carte de couleur de l'eau car la chlorophylle est absente à ce niveau (Figure 36a). Des eaux enrichies en ^{228}Ra ayant été observées au sud du Plateau de Kerguelen, nous avons proposé que l'enrichissement observé sur le Plateau en A3 provenait du sud du plateau. Ce schéma de circulation est en accord avec l'observation d'une eau froide issue du sud qui remonte sur le plateau (Charrassin et al., 2004). Des eaux venant du sud entrent donc en contact avec les sédiments peu profonds des marges de l'île Heard (150-200 m), se chargent en ^{228}Ra (et potentiellement en fer et en d'autres éléments chimiques) et remontent vers le nord. Le ^{228}Ra est ainsi transmis par advection dans les 200 premiers mètres de la station A3. Ce schéma de circulation constitue un mécanisme potentiel de transfert de fer sur le plateau qui permet de fertiliser le bloom phytoplanctonique. Cette hypothèse a été présentée dès septembre 2005 au premier workshop post-campagne qui s'est tenu à Endoume. Ces résultats ont été publiés plus tard dans le volume spécial dédié au projet KEOPS dans la revue Deep-Sea Research II (2008). L'advection sur le Plateau de Kerguelen d'une masse d'eau provenant du sud et ayant interagi avec les sédiments déposés autour de l'île Heard a ensuite été confirmée par d'autres traceurs tels que les concentrations en terres rares et les isotopes du Nd (Zhang et al., 2008). Chever et al.(2010) en analysant une fraction correspondant au « total dissolvable iron » (fraction dissoute + fraction du fer qui peut être relargué par les particules)

a montré que les sédiments de Heard constituaient une source importante de fer pour les eaux du plateau. Zhang et al.(2008) ont ainsi calculé un flux potentiel de fer issu des sédiments basaltiques de l'île Heard vers le Plateau de Kerguelen de l'ordre de 100 000 tonnes/ an.

D'autre part, nous avons utilisé les profils verticaux d'activités ^{228}Ra pour estimer les coefficients de mélange diffusif vertical (K_z) au niveau du Plateau de Kerguelen (Equation 1). En A3, comme l'enrichissement de ^{228}Ra est présent dans les 100 premiers mètres de la colonne d'eau et non pas dans les eaux de fond comme cela est le plus souvent le cas, nous avons considéré que le mélange vertical allait disperser ces activités de la surface vers le fond (Figure 38). Nous avons ainsi appliqué le modèle de diffusion 1D en négligeant l'advection en dessous de 100 m. Le coefficient K_z obtenu à la station A3 par cette méthode est de $1.5 \cdot 10^{-4} \pm 1.3\ 10^{-4}$ $m^2\ s^{-1}$, ce qui est en bon accord avec la valeur estimée par des méthodes physiques par Park et al.(2008).

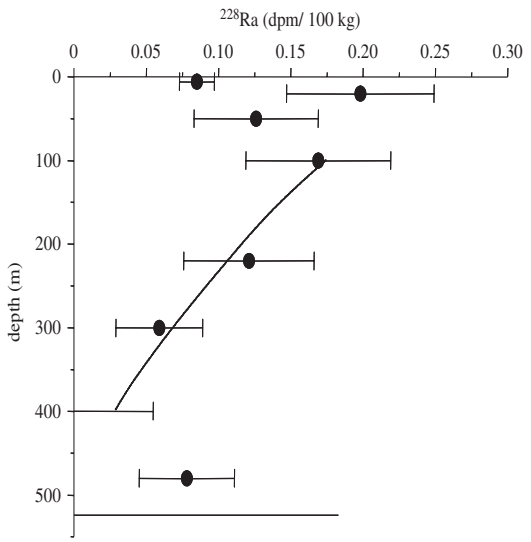


Figure 38 : Profil d'activités ^{228}Ra à la station A3 sur le plateau de Kerguelen. Ce profil vertical a été utilisé pour calculer un coefficient de mélange vertical K_z (van Beek et al., 2008).

En combinant cette estimation de K_z au gradient de fer mesuré en A3 (Blain et al., 2007), nous pouvons calculer un flux vertical de fer à la station A3 de 1.0-14.3 nmol $m^2\ d^{-1}$. Les besoins en fer au niveau du plateau de Kerguelen ont été estimés à 208 ± 77 nmol $m^2\ d^{-1}$ (Blain et al., 2007). Le flux vertical de fer sur le plateau ne permet donc pas à lui seul de répondre à cette demande. Une autre source de fer doit donc être trouvée. Le flux de fer d'origine atmosphérique a été considéré comme négligeable (Wagener et al., 2008). La masse d'eau advectée depuis le sud du plateau que nous avons pu tracer avec le ^{228}Ra, les terres rares, les isotopes du Nd et le « total dissolvable iron » peut donc constituer un apport de fer

qui contribue à boucler le bilan de fer sur le plateau. Ce bilan reste ouvert si aucune advection n'est considérée (Blain et al., 2007). C'est donc l'approche multitraceurs appliquée pendant Keops qui a permis de caractériser l'origine de l'eau présente sur le Plateau de Kerguelen et l'origine de la fertilisation en fer au niveau du plateau. En accord avec les mesures de physique, les traceurs ont montré que de l'eau était advectée sur le Plateau et qu'elle s'était enrichie en de nombreux éléments chimiques (et notamment du fer) au contact des sédiments peu profonds des marges de l'île Heard située au sud du plateau de Kerguelen (van Beek et al., 2008 ; Zhang et al., 2008 ; Chever et al., 2010). Les traceurs géochimiques ont également permis d'apporter des informations sur les échanges qui existaient entre le plateau et l'océan ouvert. Les terres rares, les isotopes du Nd et du Ra indiquent des échanges d'éléments chimiques du Plateau de Kerguelen vers l'océan ouvert, à l'est du Plateau (Zhang et al., 2008 ; van Beek et al., 2008) tandis que la distribution du ^{231}Pa (protactinium-231) révèle l'existence d'une advection d'eau depuis l'océan ouvert vers le plateau de Kerguelen (Venchiarutti et al., 2011). Enfin, les isotopes du thorium (^{230}Th et ^{234}Th) fournissent des informations sur l'intensité des flux particulaires sur et en dehors de plateau (Venchiarutti et al., 2008 ; Savoye et al., 2008).

Mélange vertical estimé par le profil d'^{227}Ac$_{ex}$: Nous avons également entrepris d'analyser les activités d'^{227}Ac dans quelques échantillons. L'^{227}Ac étant - comme le radium - issu du sédiment, il peut être utilisé comme traceur du mélange vertical. Cependant, l'analyse de l'^{227}Ac est difficile et très peu de laboratoires dans le monde sont capables de réaliser cette mesure. Ces analyses ont été conduites en collaboration avec Walter Geibert (Université d'Edimbourg), spécialiste de l'analyse de ce traceur (Geibert et al., 2002 ; Geibert et al., 2008 ; Geibert et Vöge, 2008). Nous avons pour cela obtenu un financement attribué par Egide dans le cadre du programme de collaboration ALLIANCE (collaboration entre le LEGOS et l'Université d'Edimbourg). Sabine Cockenpot, étudiante de Master 2R, qui a réalisé ces mesures a ainsi pu bénéficier de cet échange. A la station B11 notamment, Sabine Cockenpot a pu construire un profil d'activités ^{227}Ac (Figure 39). L'analyse des activités ^{227}Ac s'est faite au moyen du RaDeCC qui permet de quantifier cet isotope via la mesure du ^{223}Ra, descendant de l'^{227}Ac (Shaw et Moore, 2002). Des analyses plus précises au moyen de la spectrométrie alpha sont actuellement en cours à l'Université d'Edimbourg. D'autre part, Célia Venchiarutti a déterminé les activités ^{231}Pa à cette même station B11, le ^{231}Pa étant le père de l'^{227}Ac. On observe clairement dans la colonne d'eau un excès d'^{227}Ac par rapport à son père le ^{231}Pa (Figure 39). Il a donc été possible de déterminer les activités d'*^{227}Ac en excès*

à cette station : $^{227}Ac_{ex}$ = $^{227}Ac_{total}$ - (^{231}Pa-^{227}Ac). Cet ^{227}Ac en excès consiste en l'^{227}Ac qui diffuse depuis le sédiment et qui est mélangé sur toute la colonne d'eau. Il existe très peu de profils verticaux d'^{227}Ac publiés à ce jour et les profils d'^{227}Ac *en excès* sont encore plus rares. Le premier profil d'^{227}Ac en excès a été publié par Nozaki et al.(1984). Comme pour le ^{228}Ra, les profils verticaux d'activités ^{227}Ac en excès sont utilisés pour calculer le coefficient de mélange vertical K_z (Nozaki, 1984). L'^{227}Ac présente une période radioactive plus grande (21.8 ans) que celle du ^{228}Ra (5.75 ans). Cette période radioactive fait que l'^{227}Ac constitue un outil de choix pour étudier le mélange vertical dans l'océan ouvert. Le profil vertical obtenu à la station B11 (Figure 39) fournit un coefficient de mélange vertical K_z de $55.10^{-4} \pm 43.\ 10^{-4}$ $m^2.s^{-1}$. Une advection d'eau issue du plateau pourrait expliquer l'activité plus élevée à 100 m de profondeur et en surface.

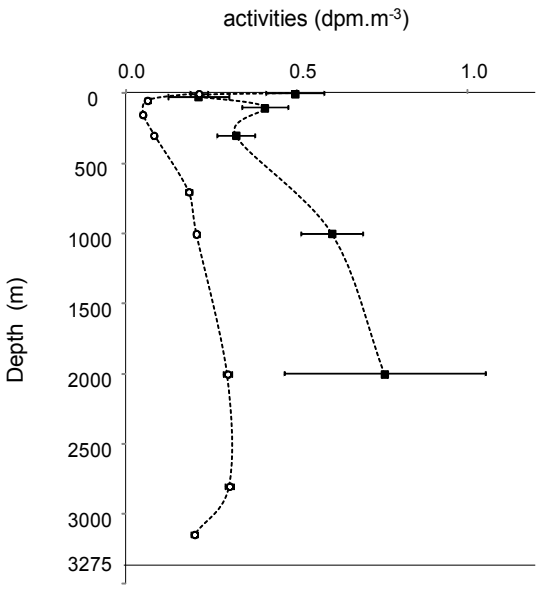


Figure 39 : Profils d'activités ^{231}Pa (cercles ouverts ; Célia Venchiarutti) et ^{227}Ac (carrés noirs) à la station B11 à l'est du plateau de Kerguelen (Cockenpot et al., in prep).

<u>Temps de résidence des eaux sur le plateau (^{223}Ra et ^{224}Ra) :</u> Parmi toutes les mesures d'activités des isotopes ^{223}Ra ($T_{1/2}$=11.3 j) et ^{224}Ra ($T_{1/2}$=3.66 j) réalisées pendant la campagne, peu d'activités sont significatives. Une fois corrigées du ^{223}Ra supporté par l'^{227}Ac et du ^{224}Ra supporté par le ^{228}Th, les activités $^{223}Ra_{ex}$ et $^{224}Ra_{ex}$ significatives déterminées au niveau du plateau ont été utilisées pour estimer le temps de parcours des masses d'eau depuis le sud du plateau (station C5) jusqu'au nord du Plateau (station A3). Ce calcul fournit ainsi

une estimation du temps de résidence des eaux sur le plateau. Nous avons effectué ce calcul en comparant les rapports $^{223}Ra_{ex}/^{224}Ra_{ex}$ entre les stations C5 et A3, ainsi qu'entre B5 et A3. Ces résultats indiquent un temps de résidence des eaux sur le Plateau de Kerguelen compris entre 1 et 3 mois (Cockenpot et al., in prep.).

Enfin, pour le projet KEOPS, nous avons également effectué des mesures de radioéléments dans les carottes de sédiment collectées par Eric Viollier et Bruno Bombled (^{210}Pb, ^{234}Th, ^{228}Th, ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{227}Ac, ^{226}Ra dans la barytine). Ces mesures fournissent des informations sur l'accumulation, la bioturbation et la qualité de préservation du sédiment superficiel. Ces mesures ont été financées par le projet FLUKER (INSU).

II. Etude du panache de l'Amazone (ANR AMANDES-INSU-IRD-CNES)

1. Etat de l'art

Le fleuve Amazone (environ 6 500 km de long) est caractérisé par un débit moyen de 200 000 m^3 s^{-1} au niveau de son embouchure (Callède et al., 2010), ce qui en fait le plus grand fleuve au monde. Le débit du fleuve a été tout particulièrement étudié à Obidos - situé à 800 km en amont de l'embouchure - où le débit du fleuve montre des variations comprises entre 60 000 m^3 s^{-1} et 270 000 m^3 s^{-1} (Gallo et Vinzon, 2005). Environ 1.2 x 10^9 tonnes de particules en suspension et 2.3 x 10^8 tonnes de matière dissoute parviennent ainsi tous les ans à l'océan (Milliman et Meade, 1983). Ce matériel transporté à l'océan est issu des processus d'érosion qui s'opèrent en amont. Ce matériel peut avoir une origine particulièrement lointaine (Andes). Ces flux sont modulés par les saisons (saisons sèches et saisons humides) ; le débit du fleuve est maximal en mai/juin et minimal en octobre/novembre (Nitrouer et al., 1991 ; Figure 40). Le débit de l'Amazone étant particulièrement fort, le gradient de salinité est observé sur le plateau continental, au-delà de l'embouchure. L'extension du panache de l'Amazone dans l'Océan Atlantique varie en fonction du débit du fleuve, du vent et du courant Nord Brésilien (NBC) qui est dirigé vers le nord-ouest. L'influence de l'Amazone se fait sentir dans l'Océan Atlantique plusieurs milliers de kilomètres après l'embouchure (Muller-Karger et al., 1988). L'Amazone constitue le plus fort apport d'eau douce, d'éléments dissous et particulaires à l'Océan Atlantique. Les marées influencent également ce transport d'eau et d'éléments chimiques. De nombreuses réactions chimiques se produisent au niveau de l'estuaire (adsorption, désorption, précipitation, floculation, relargage par les sédiments) ce

qui fait de ces systèmes des zones particulièrement importantes en terme d'échange d'éléments chimiques entre les continents et les océans. Environ deux tiers du matériel transporté par le fleuve Amazone se dépose sur la marge amazonienne (Kuehl et al., 1985). Le transfert d'éléments chimiques de la côte vers le large se fait donc soit directement *via* les apports par le fleuve (et les réactions qui se déroulent dans le gradient de salinité), soit *via* le relargage par les sédiments déposés sur la marge. Ces échanges influencent les cycles biogéochimiques marins et ont un impact sur les écosystèmes (planctoniques et benthiques). L'estuaire de l'Amazone constitue donc un système majeur, unique et particulièrement complexe. L'étude d'un tel système permet donc de fournir des informations (i) sur les nombreux processus qui prennent place dans l'embouchure et qui contribuent au transfert des éléments chimiques vers l'océan et sur (ii) l'impact de ces échanges sur l'océan. Un projet d'envergure, le projet AmasSeds (A multidisciplinary Amazon Shelf SEDiment Study), a notamment été conduit entre 1990 et 1991 par les scientifiques américains et brésiliens (impliquant 150 personnes) sur le plateau continental brésilien au large de l'embouchure de l'Amazone (Amasseds Group, 1990 ; Nitrouer et al., 1991).

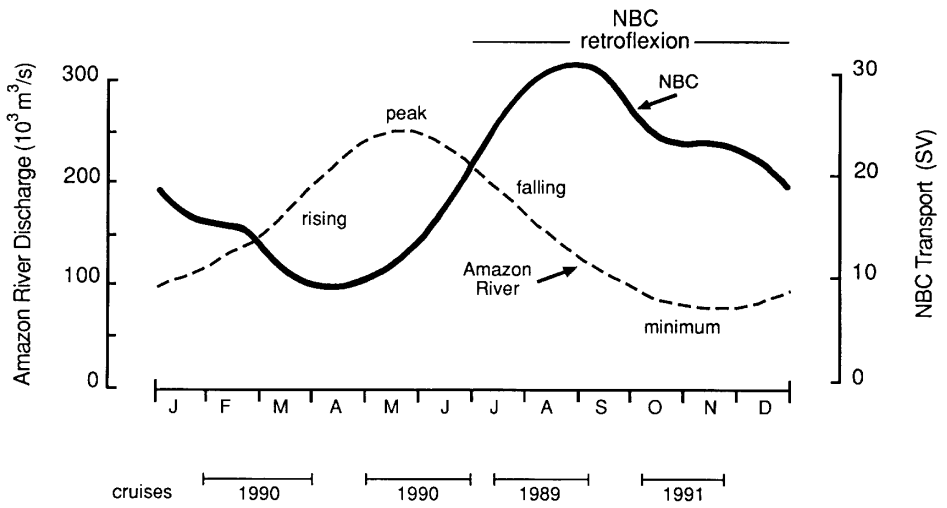


Figure 40 : Campagnes prévues pendant le programme Amasseds afin de couvrir différents régimes ; mai-juin, débit maximum de l'Amazone ; novembre-décembre : débit minimum ; rétroflexion du panache de l'Amazone dans l'Océan Atlantique présente ou absente (NBC : North Brazilian Current) ; Nitrouer et al.(1991).

2. Le projet AMANDES

Le projet AMANDES (AMAzone-ANDES) financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR / Blanc 2006-2008. PIs : Catherine Jeandel et Patrick Seyler), l'INSU et l'IRD visait à étudier le devenir des éléments chimiques et de la matière particulaire dans le continuum fleuve Amazone-estuaire-Océan Atlantique et à évaluer l'impact de ce transfert d'éléments et d'eau douce sur la chimie de l'Océan Atlantique et sur la circulation océanique régionale. Ce projet a été réalisé grâce à une étroite collaboration menée entre trois laboratoires français (LEGOS, Toulouse ; GET, Toulouse ; CEREGE, Aix-en-Provence) et les chercheurs brésiliens. Un effort important a été investi pour améliorer la modélisation dynamique du système fleuve-estuaire-océan côtier (LeBars et al., 2009) afin de mieux évaluer (i) l'impact de l'apport d'eau douce et d'éléments chimiques sur l'océan côtier ou encore (ii) le rôle de la marée sur le transport et le transfert des éléments sous forme dissoute et particulaire. En ce qui concerne la partie traçage du panache de l'Amazone au moyen des isotopes du radium, nous avons collaboré avec Joselene De Oliveira (IPEN, Sao Paulo). Joselene De Oliveira a notamment passé 2 semaines au LEGOS grâce à un financement que nous avions sollicité auprès de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA). Joselene De Oliveira a participé à la campagne AMANDES IV. Les isotopes du radium permettent d'étudier le mélange et de tracer les échanges qui s'opèrent entre les eaux de l'Amazone et l'Océan Atlantique.

Quatre campagnes océanographiques ont été menées au large de la Guyane française et au large du Brésil (Figure 41) :

- AMANDES I (17 octobre au 4 novembre 2007), près des côtes et au large de la Guyane,
- AMANDES II (11 au 26 janvier 2008), près des côtes et au large de la Guyane,
- AMANDES III (6 au 17 avril 2008), sur le plateau amazonien, en territoire brésilien,
- AMANDES IV, (10-20 juillet 2008) sur le plateau amazonien en territoire brésilien.

J'ai participé à deux campagnes, Amandes I (chef de mission : B. Hamelin) et Amandes IV en tant que chef de mission.

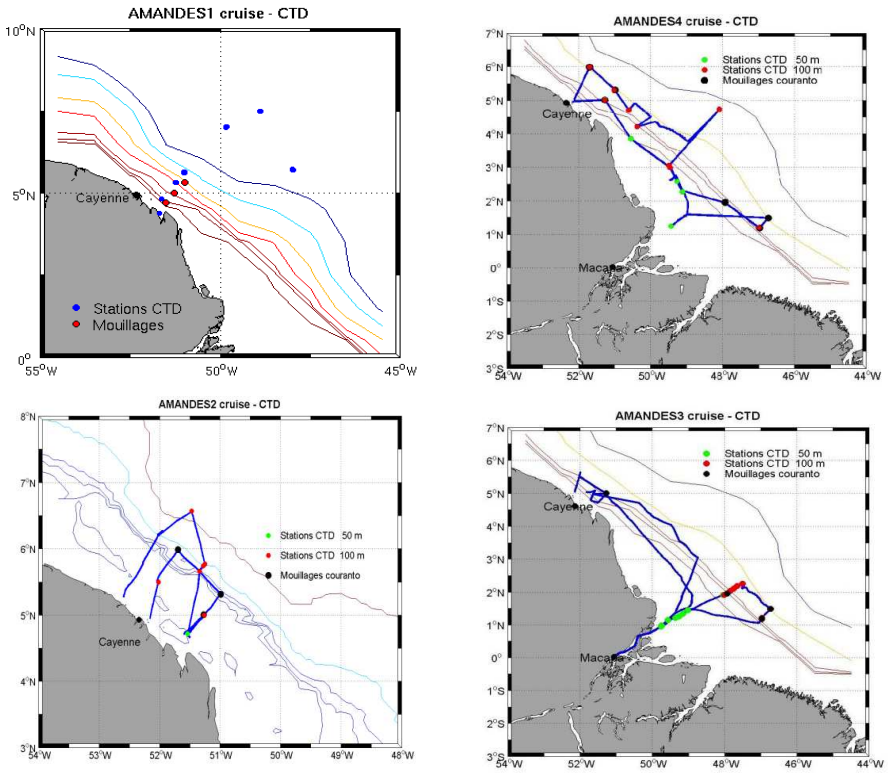


Figure 41 : Route suivie pendant les 4 campagnes AMANDES et stations étudiées (2007-2008).

Les quatre campagnes océanographiques se sont déroulées à différentes périodes afin de couvrir différentes conditions hydrologiques et océanographiques (débit de l'Amazone élevé ou faible ; rétroflexion de l'Amazone au large de la Guyane présente ou absente). En particulier, lors de la campagne AMANDES II, le panache de l'Amazone subit une rétroflexion dans l'Océan Atlantique au large de la Guyane (Figure 42).

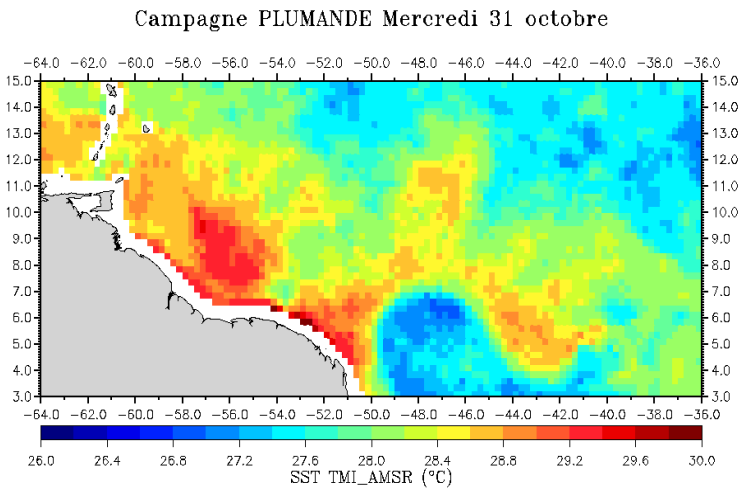


Figure 42 : Carte des températures de surface (SST) illustrant la rétroflexion du panache de l'Amazone au large de la Guyane (oct. 2007 ; Gilles Reverdin).

Des échantillons prélevés à la station OBIDOS (pôle fleuve Amazone) ont pu être analysés. Ces prélèvements se font dans le cadre de l'ORE HYBAM (IRD, CNRS, LMTG).

3. Les isotopes du radium dans le panache de l'Amazone

Personnes impliquées : Marc Souhaut, Catherine Jeandel et Patrick Seyler (PIs Géochimie), Pieter van Beek ; coll. Joselene De Oliveira (IPEN, Sao Paulo, Brésil)

Nous avons analysé les quatre isotopes du radium dans le panache de l'Amazone. Cette étude constitue la première étude qui rapporte l'analyse des quatre isotopes du radium dans l'estuaire de l'Amazone. Moore et al.(1986) et Key et al.(1985) rapportent des mesures d'activités ^{226}Ra et ^{228}Ra déterminées sur la marge amazonienne. Dans le cadre du projet AmasSeds, des mesures d'activités ^{226}Ra, ^{228}Ra et ^{224}Ra ont été réalisées qui ont permis d'estimer les flux de radium transmis à l'océan par le système amazonien (Moore et al., 1995). Des études similaires impliquant l'analyse des isotopes du radium ont été conduits dans les systèmes fluviaux majeurs (eg. Moore, 1997 dans le Gange et le Brahmapoutre ; Moore et Krest, 2004 dans l'Estuaire du Mississipi ; Peterson et al., 2008 dans l'estuaire du fleuve Jaune).

Nous avons analysé les activités ^{223}Ra et ^{224}Ra au moyen du RaDeCC qui a été acquis grâce aux crédits du projet ANR AMANDES. Les échantillons ont ensuite été analysés par spectrométrie gamma au Laboratoire Souterrain LAFARA de Ferrières pour déterminer les activités ^{226}Ra et ^{228}Ra. Contrairement au projet KEOPS, l'analyse des isotopes du radium a été intégralement conduite au LEGOS dans le projet AMANDES, ce qui concrétise les développements que nous avons entrepris à Toulouse. Les développements conduits autour de la mesure des isotopes du radium et présentés dans la partie Méthodes de ce manuscrit ont été réalisés dans le cadre de ce projet (van Beek et al., 2010). L'analyse des quatre isotopes du radium nous a permis de tracer le panache de l'Amazone qui entre dans l'Océan Atlantique, et ce, jusqu'au large de la Guyane Française. Nous ne présentons ici que les résultats d'activités ^{223}Ra et ^{224}Ra. Le suivi des activités ^{223}Ra, ^{224}Ra et des rapports ^{224}Ra/^{223}Ra et ^{224}Ra/^{228}Ra le long du panache permet d'étudier la cinétique du mélange entre les eaux douces du fleuve Amazone et les eaux de l'Océan Atlantique. La mesure des isotopes du radium permet en effet de chronométrer le temps de parcours du panache de l'Amazone, une fois parvenu à l'océan, et de fournir une estimation du temps de résidence des eaux sur la marge amazonienne.

Les activités ^{223}Ra et ^{224}Ra sont corrélées dans l'ensemble des échantillons collectés au cours des trois campagnes où des prélèvements de géochimie ont été effectués (Amandes I, III et IV ; Figure 43).

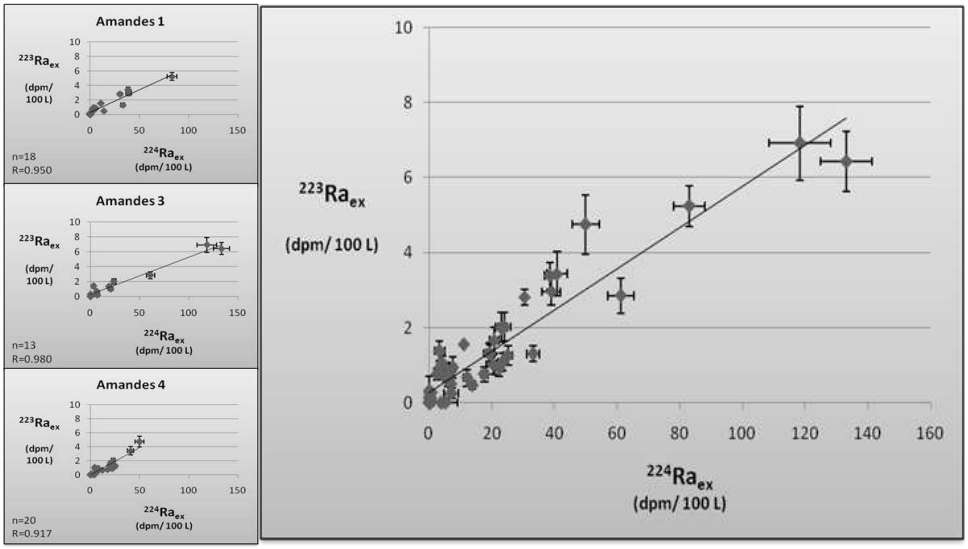


Figure 43 : Relation entre les activités ^{223}Ra et ^{224}Ra déterminées au cours des campagnes Amandes 1, 3 et 4. La figure principale présente l'intégralité des mesures. ($^{223}Ra_{ex}$: activités ^{223}Ra corrigées des activités ^{223}Ra supportées par l'^{227}Ac ; $^{224}Ra_{ex}$: activités ^{224}Ra corrigées des activités ^{224}Ra supportées par le ^{228}Th).

Le radium porté par la phase particulaire dans l'eau douce se désorbe au contact de l'eau salée, quand la force ionique augmente. Dans l'eau salée, le radium se trouve donc davantage dans la phase dissoute. La zone de gradient de salinité entre S=0 et S=5 est donc le siège d'un échange de radium entre la phase particulaire et la phase dissoute. En traçant la relation entre les activités ^{223}Ra (ou ^{224}Ra) et la salinité, on observe une relation complexe avec la salinité (Figure 44). Les activités ^{223}Ra et ^{224}Ra sont faibles dans les deux end-members (fleuve et océan). Entre ces deux valeurs minimales, on observe des activités qui sont plus élevées que celles prédites par la droite de mélange obtenue entre les deux end-members. L'augmentation des activités dissoutes le long du gradient de salinité est expliquée par la désorption du radium particulaire au contact de l'eau salée. Des relations identiques sont observées dans tous les estuaires de fleuves (eg. Moore, 1997 ; Moore et Krest, 2004 ; Peterson et al., 2008). Les activités ^{224}Ra atteignent 140 dpm/ L et les activités ^{223}Ra atteignent 7 dpm/ L (AMANDES III). A titre de comparaison, Moore et Krest (2004) rapportent des activités maximales de 67 dpm/ L (^{224}Ra) et 6 dpm/ L (^{223}Ra) dans le panache du Mississipi.

Les rapports d'activités $^{224}Ra/^{223}Ra$ les plus élevés déterminés dans l'estuaire de l'Amazone au cours des campagnes AMANDES III et IV sont 28.7 et 24.3, pour des salinités de 0.03 et 3.1, respectivement. Nous avons collecté des échantillons dans le gradient de salinité de l'Oyapock, fleuve situé à la frontière entre le Brésil et la Guyane. Nous avons déterminé un rapport $^{224}Ra/^{223}Ra$ de 29.0 pour une salinité proche de zéro. Le rapport $^{224}Ra/^{223}Ra$ de l'eau déterminé dans l'estuaire est le résultat des activités ^{224}Ra et ^{223}Ra qui se désorbent des particules, activités qui sont elles-mêmes dépendantes des activités ^{228}Th (^{232}Th) et ^{227}Ac (^{231}Pa ; ^{235}U) présentes dans les particules transportées par le fleuve. Les rapports similaires trouvés dans l'estuaire de l'Amazone et de l'Oyapock traduisent donc des particules ayant une origine proche (terrains ou roches d'où sont issues ces particules similaires).

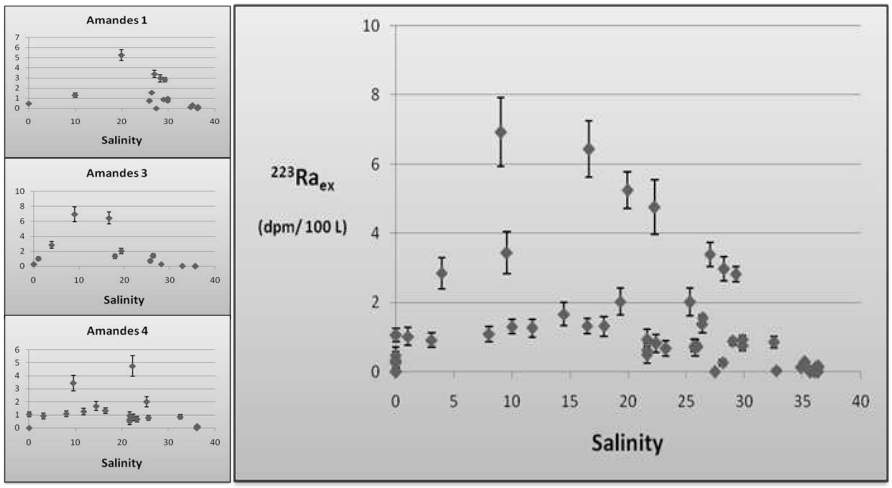


Figure 44 : Relation entre les activités ^{223}Ra et la salinité au cours des campagnes Amandes I, III et IV. La figure principale présente l'intégralité des mesures.

C'est donc à des salinités comprises entre 0 et 5 que nous considérons que le panache présente le rapport $^{224}Ra/^{223}Ra$ initial (t_0), rapport que l'on va suivre tout au long de son transit dans l'Océan Atlantique. L'âge de l'eau du panache (au temps t) sera donc déduit d'après l'équation 2, selon :

$$t = \ln \frac{\left[\frac{^{224}\mathrm{Ra}}{^{223}\mathrm{Ra}}\right]_i}{\left[\frac{^{224}\mathrm{Ra}}{^{223}\mathrm{Ra}}\right]_{\mathrm{obs}}} * \frac{1}{\lambda_{224} - \lambda_{223}}$$

où $(^{224}Ra/^{223}Ra)_i$ est le rapport initial (t_0) et $(^{224}Ra/^{223}Ra)_{obs}$ est le rapport de l'eau pour laquelle on cherche à donner un âge (Moore, 2000).

Pour chaque échantillon, nous pouvons ainsi déduire un âge d'après le rapport $^{224}Ra/^{223}Ra$. Nous présentons la relation entre ces âges et la salinité (Figure 45). D'une manière générale, les eaux les moins salées sont les plus jeunes (eau douce) et les eaux les plus vieilles sont les eaux les plus salées. Moore et Krest (2004) et Peterson et al.(2008) présentent une tendance identique pour les panaches du Mississipi et du fleuve jaune, respectivement. Le transit du panache de l'Amazone dans l'Océan Atlantique s'accompagne donc du vieillissement des eaux du panache. Les eaux salées de l'Océan Atlantique ne présentent pas d'activités ^{224}Ra et ^{223}Ra (isotopes de périodes radioactives courtes). Le mélange de ces eaux avec les eaux douces du fleuve Amazone affecte les activités ^{224}Ra et ^{223}Ra mais ce mélange ne modifie pas le rapport $^{224}Ra/^{223}Ra$ de ces eaux. L'âge des eaux du panache, calculé sur la base du rapport, n'est donc pas affecté par ce mélange.

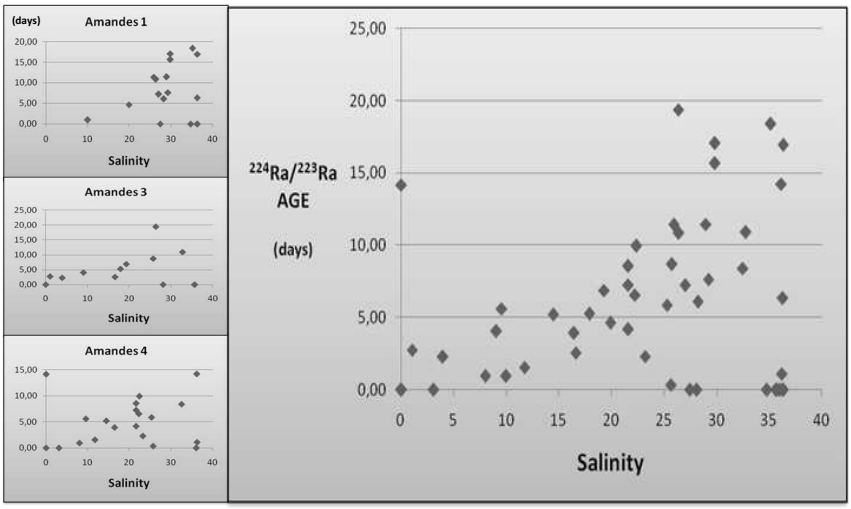
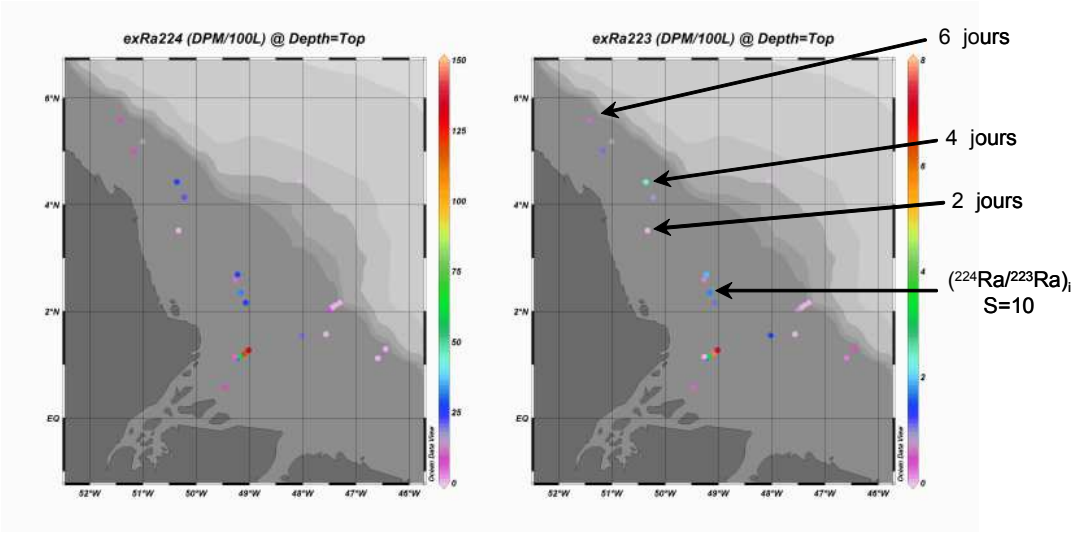


Figure 45 : Relation entre l'âge des eaux déduit du rapport $^{224}Ra/^{223}Ra$ et la salinité au cours des campagnes Amandes I, III et IV. La figure principale présente l'intégralité des résultats.

Nous présentons les âges de l'eau du panache de l'Amazone sur la Figure 46. Lors de la campagne AMANDES IV, nous avons suivi le transit du panache qui remontait vers le nord le long des côtes brésiliennes et guyanaises. Les rapports $^{224}Ra/^{223}Ra$ indiquent un temps de transit de 6 jours environ pour parvenir jusqu'au large de la Guyane. L'estimation de l'âge du panache sera également effectuée par l'étude du rapport $^{224}Ra/^{228}Ra$. Il faut noter que certains échantillons prélevés dans le panache de l'Amazone ne semblent pas donner d'âge cohérent. Il est possible que le rapport $^{224}Ra/^{223}Ra$ des eaux de surface soit également affecté par du radium diffusant depuis les sédiments peu profonds de la marge amazonienne (avec un rapport $^{224}Ra/^{223}Ra$ différent) ou par du radium relargué par des particules en suspension.



$^{224}Ra_{ex}$: ^{224}Ra corrigé du ^{224}Ra supporté par le ^{228}Th
$^{223}Ra_{ex}$: ^{223}Ra corrigé du ^{223}Ra supporté par l' ^{227}Ac

Figure 46 : Activités ^{224}Ra et ^{223}Ra déterminées au cours du programme AMANDES dans le panache de l'Amazone. Les âges de quelques échantillons d'eau sont également rapportés sur la figure.

Ces résultats sont encore en cours d'interprétation et seront présentés dans un article qui est en préparation. Nous travaillons en ce moment en collaboration avec Florent Lyard et Anouk De Brauwere pour injecter les isotopes du radium dans le modèle T-UGOm (Le Bars et al., 2010). Ce travail de modélisation permettra (i) de confronter les temps de transit du panache de l'Amazone dans l'Océan Atlantique déterminés à la fois par les isotopes du radium et par le modèle et (ii) d'identifier les régions où les rapports $^{224}Ra/^{223}Ra$ des eaux du panache sont susceptibles d'être affectées par un signal issu du sédiment, de la côte ou des particules en suspension. Le mélange des eaux du panache avec des eaux présentant des activités ^{224}Ra et ^{223}Ra significatives (ayant été en contact récent avec des sédiments ou des particules) peut effectivement modifier le rapport $^{224}Ra/^{223}Ra$ des eaux du panache et ainsi biaiser les âges.

III. Etude des décharges d'eau souterraine en Mer Méditerranée

1. Etat de l'art

Les résurgences d'eau douce en mer sont des systèmes connus depuis l'Antiquité. Plus largement, les hydrogéologues et les géochimistes se sont intéressés aux décharges d'eau souterraine le long des zones côtières, systèmes qui ont été regroupés sous la terminologie « SGD » (pour « Submarine Groundwater Discharge »). Les SGD regroupent aussi bien (i) les

résurgences sous-marines telles qu'on les peut les observer notamment dans les systèmes karstiques (l'écoulement de l'eau peut y être élevé et souvent visible à l'œil nu) que (ii) l'eau douce qui percole au travers du sédiment ou du sable de façon diffuse. En outre, la circulation d'eau de mer dans le sédiment marin peut engendrer des réactions chimiques (précipitation, désorption) et par conséquent générer des flux d'éléments chimiques vers l'océan, une fois que cette eau ressort du sédiment, chargée en éléments. Cette recirculation d'eau de mer au sein des sédiments marins est également intégrée dans la terminologie SGD, les flux d'éléments chimiques associés à ce processus ne pouvant pas être dissociés des flux associés aux résurgences d'eau douce à proprement parler. Moore (1999) a ainsi introduit le concept d'estuaire souterrain (« subterranean estuary ») qui traduit le fait que les sédiments déposés le long des littoraux sont le siège - comme dans les estuaires de fleuves - d'un mélange entre l'eau salée qui circule dans les sédiments et l'eau douce des aquifères continentaux, ce qui conduit à un échange d'éléments chimiques (Figure 47). Les SGD constituent donc une voie d'échange d'éléments chimiques entre les continents et l'océan, les éléments chimiques étant apportés directement par l'eau douce ou via la recirculation de l'eau de mer dans les sédiments.

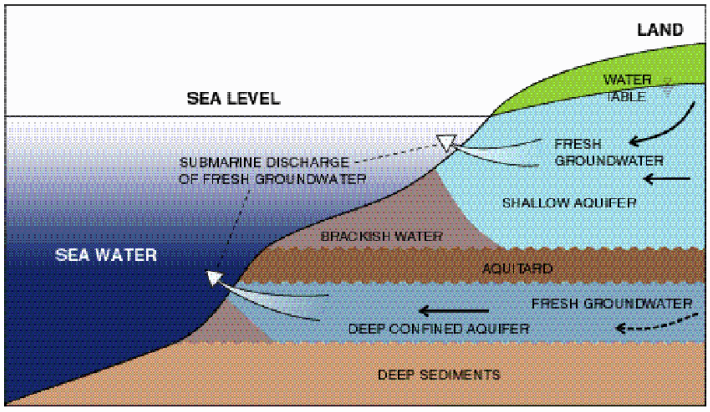


Figure 47 : Schéma illustrant les décharges d'eaux souterraines en zone côtière (SGD) et le concept d'estuaire souterrain (*in* Burnett et al., 2006).

De nombreuses études ont été menées notamment aux Etats-Unis autour des SGD (Moore, 1996 ; Charette et al., 2001 ; Burnett et al., 2006). Relativement peu d'études ont été conduites en Europe. L'étude des SGD est en effet importante à plusieurs titres :

(i) En terme de gestion des ressources en eau, les résurgences en mer constituent une perte d'eau douce vers l'océan (perte d'eau pour la consommation humaine et pour l'agriculture). Dans le contexte de changement climatique, la gestion de l'eau constitue donc un défi majeur dans les années à venir. Les simulations numériques les plus récentes prévoient

notamment un assèchement du pourtour Méditerranéen et un stress hydrique croissant (Somot et al., 2008). Ce changement intervient au moment où les besoins énergétiques des rives Sud et Est de la Méditerranée explosent. A titre d'exemple, la production d'énergie devra, selon la Banque Européenne d'Investissement (BEI), au moins être doublée dans ces pays pour répondre à l'augmentation démographique et à l'accroissement de la demande en eau (dessalement, traitement, transport, irrigation). Si le captage de certains systèmes a été tenté dans le passé (ex. : Résurgence de la Mortola, Italie ; Port-Miou, France), il est possible que ce captage s'impose dans le futur comme une nécessité pour certains pays pour subvenir à leurs besoins en eau (ex : pays du pourtour de la Méditerranée).

(ii) Les flux d'eau douce associés aux SGD sont mal connus. Ces flux d'eau douce peuvent être estimés grâce à des outils géochimiques (mesures du radon et des isotopes du radium). Moore (Nature, 1996) indique que les flux d'eau douce associés aux SGD pourraient représenter 6 % du flux d'eau apporté par les fleuves à l'océan. Ce chiffre est relativement mal contraint. Afin d'établir des bilans d'eau au niveau des bassins océaniques ou des lacs, il est essentiel parfois de prendre en compte ce terme source (exemple : Mer d'Aral, Crétaux et al., 2005).

(iii) Les SGD transportent de nombreux éléments chimiques vers l'océan (sels nutritifs, polluants) qui peuvent avoir un impact sur l'océan côtier et notamment sur les écosystèmes. Les SGD présentent souvent des concentrations en sels nutritifs (nitrates, phosphates) élevées (Charette et al., 201 ; Garcia-Solsona et al., 2010). Il a été montré que des développements de micro-algues pouvaient être associés aux SGD. Des blooms d'algues toxiques ont ainsi été reliés à l'apport d'éléments chimiques par les SGD (Lee et Kim, 2006). Les SGD peuvent également transporter des polluants (métaux, polluants organiques). Des concentrations élevées en mercure ont ainsi été rapportées dans certains systèmes (Bone et al., 2007). Il est nécessaire de mieux comprendre l'impact des SGD sur le domaine côtier (écosystèmes planctoniques et benthiques) en terme de transfert de polluants.

La détection des décharges d'eau souterraine en mer est difficile. On peut parvenir à détecter ces systèmes par des observations/ mesures de terrain (salinité, température, activités de radon ou de radium), mais la découverte de nouvelles résurgences dans ce cas relève souvent du hasard. Avec de telles méthodes de caractérisation, la détection des décharges d'eau souterraines en mer reste fastidieuse et très localisée. Une fois le site de SGD identifié, la quantification des flux d'eau douce associés à ces systèmes peut se faire au moyen du radon et des isotopes du radium, enrichis dans ces eaux (eg. Moore, 1996 ; Burnett et al., 2006).

Des études ont montré que l'utilisation des images en infra-rouge thermique (TIR) permettait de détecter les décharges d'eaux souterraines en zone côtière sur des échelles régionales, en utilisant la différence de température qui existe entre l'eau douce et l'eau de mer (l'eau douce remontant à la surface du fait de sa densité plus faible que celle de l'eau de mer). Ces méthodes de détection sont qualitatives, mais une fois le site de résurgence localisé, il est possible d'effectuer des mesures sur le terrain pour quantifier les flux d'eau associés à ces systèmes (ex : mesure de débits d'eau, calcul de bilans de sel, radium ou radon ; Moore et al., 2008). La détection du système constitue donc une étape préalable indispensable. Même si la première utilisation d'images en infra-rouge thermique pour la détection des résurgences sous-marines date de 1972 (Lévêque et al., 1972), cette technique a été peu utilisée depuis. Seuls 5 articles ont été publiés à ce jour présentant des images TIR aéroportées qui fournissent une cartographie régionale des sites de résurgences sous-marines : littoral aquitain (Lévêque et al., 1972) ; Cape Cod, Massachusetts, USA (Mulligan et Charrette, 2005 ; Becker, 2006) ; côtes du Liban (Shaban et al., 2005) ; côtes espagnoles (Méjias et al., 2008). Cette technique connaît depuis 5 ans un nouvel essor.

2. Projet CYMENT (RTRA)

Dans le cadre du projet CYMENT (PI : Anny Cazenave), nous avons travaillé sur les deux volets, *détection* et *quantification* des flux d'eau souterraine en mer. Nous avons cherché à combiner une approche sur le terrain et une approche basée sur l'utilisation de l'outil satellitaire. Les deux méthodes sont complémentaires. L'outil satellitaire permettrait d'identifier les sites de résurgences qui pourraient par la suite être étudiés sur le terrain. Les études menées sur le terrain permettent en retour de calibrer et valider les images satellitaires.

2.1. Validation de l'imagerie satellitaire en infra-rouge thermique (TIR) pour détecter les sites de décharge d'eau souterraine en mer

Personnes impliquées : Alexei Kouraev, Etienne Berthier, Marc Souhaut, Bruno Lansard, Pieter van Beek (LEGOS), Elfie Legay, Simon Lacassagne, Shengyu Zhang (étudiants en Master 1)

Les images aéroportées en infra-rouge thermique ont montré qu'il était possible de visualiser le contraste thermique qui existait entre l'eau de mer environnante et l'eau douce associée aux résurgences sous-marines. Nous avons cherché à valider des méthodes qui permettraient de détecter et étudier ces systèmes sur des échelles spatiales beaucoup plus grandes et cela de façon plus efficace. Nous avons ainsi travaillé avec les images acquises par

les satellites. Nous avons testé le potentiel des images acquises en infra-rouge thermique par LANDSAT/ ETM+ (60 m de résolution) et TERRA/ ASTER (90 m de résolution). Trois étudiants ont mené en 2008 une étude au LEGOS dans le cadre de leur stage de Master 1 « Atmosphère, Océan, Continents » (Elfie Legay, Simon Lacassagne, Shengyu Zhang). Ce travail a été réalisé en collaboration avec Alexei Kouraev et Etienne Berthier (LEGOS), spécialistes de l'imagerie satellitaire. Les satellites présentent l'avantage de pouvoir étudier ces systèmes à l'échelle du globe. Cet outil permettrait d'assurer (i) la prospection de nouveaux sites de résurgence d'eau douce (à l'échelle planétaire) ou (ii) le *monitoring* de sites connus. Les résurgences d'eau douce constituent en effet des systèmes dynamiques et leur étude par des mesures ponctuelles sur le terrain ou au moyen de surveys ponctuels en avion n'est pas satisfaisante car ces méthodes ne donnent qu'une vision instantanée de ces systèmes. Cependant, la résolution des capteurs dans l'infra-rouge thermique étant de 60-90 m, cette technique ne permet de détecter que les sites de décharge d'eau douce particulièrement importants. L'image TIR acquise par le capteur TERRA/ ASTER (Figure 48) montre le panache d'eau froide associé à de l'eau de fonte d'un glacier islandais qui se disperse en mer. Même s'il ne s'agit pas de SGD, cette image montre le potentiel des images satellitaires TIR pour tracer des apports d'eau douce présentant une température différente de celle de l'eau environnante.

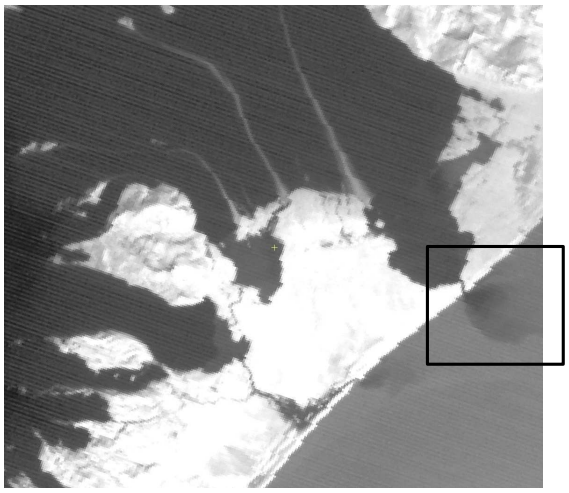


Figure 48 : Image ASTER en infra-rouge thermique (fonte d'un glacier islandais) (source : Etienne Berthier).

Il n'a pas été possible de caractériser les sites de résurgence connus le long du littoral Méditerranéen français au moyen des images TIR obtenues par les satellites (Etang de Salses-

Leucate, Etang de Thau, Calanques de Marseille-Cassis), ces systèmes étant trop petits au regard de la résolution des capteurs embarqués sur les satellites. Quelques images ont cependant permis de détecter des résurgences (article en préparation).

Suite au projet CYMENT, nous travaillons dans le cadre d'un projet pluridisciplinaire qui réunit plusieurs utilisateurs d'images TIR aéroportées et qui a été déposé en réponse à l'appel d'offre TOSCA (CNES). Le projet GeoMether (PI : Pascal Allemand) a été financé (2011-2012) nous permet d'acquérir des images TIR aéroportées en Mer Méditerranée. Le projet GeoMether contribuera à valider/ calibrer au mieux notre outil et de travailler sur différentes échelles de temps et d'espace. Cette étude est particulièrement utile dans la perspective du développement de nouveaux capteurs TIR embarqués sur les satellites et qui présenteront une résolution plus importante.

2.2 Détection et quantification des flux de décharge d'eau souterraine en mer grâce aux traceurs géochimiques

Personnes impliquées : Thomas Stieglitz (JCU, Australie ; Poste Rouge OMP), Marc Souhaut, Bruno Lansard, Pieter van Beek (LEGOS), Ronan Tilly, Lionel Bouché, Sabine Cockenpot, Swen Jullien, (étudiants en Master 1)

Dans le cadre du projet CYMENT, nous avons mené en 2008-09 un travail exploratoire le long du littoral méditerranéen français destiné à étudier les systèmes de résurgence connus (étangs de Salses-Leucate ; étang de La Palme ; étang de Thau ; Calanques de Marseille-Cassis ; Figure 49). Nous avons utilisé des outils géochimiques naturels - les isotopes du radium et du radon qui sont présents dans les eaux souterraines et qui se dispersent dans les étangs et en mer - couplés à des mesures de température et de salinité. Ce travail a été réalisé grâce à la collaboration menée avec Thomas Stieglitz (JCU, Australie), spécialiste des SGD que nous avons invité trois mois en Poste Rouge OMP en 2009. Ce travail a été mené grâce à des collaborations locales (Parc Régional de la Narbonnaise, Capitainerie de Leucate, IFREMER Sète, COM Luminy, Hydrociences Montpellier). Seulement quelques résultats sont présentés dans ce manuscrit, la synthèse des données étant encore en cours pour la plupart des études.

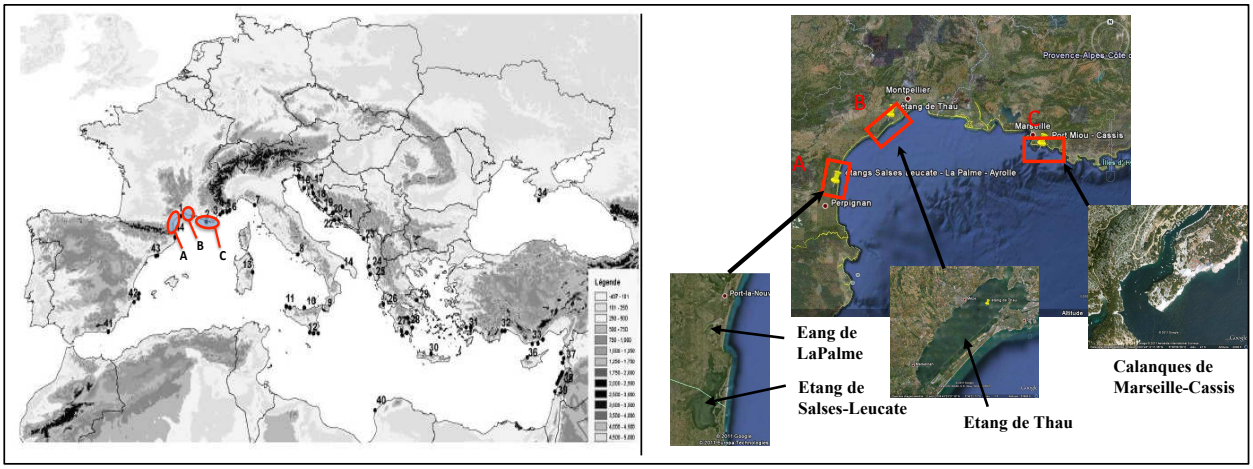


Figure 49 : Gauche : Sites de résurgences sous-marines identifiés en Mer Méditerranée (*in* Thèse de Perrine Fleury, 2005). Droite : Sites étudiés pendant le projet CYMENT (A : étang de La Palme et étang de Salses-Leucate ; B : étang de Thau ; C, Calanques de Marseille-Cassis).

En particulier, dans l'étang de La Palme qui est connecté à la mer (Figure 49), nous avons réalisé plusieurs campagnes de terrain afin (i) d'étudier la dispersion des eaux d'origine souterraine en fonction des conditions météorologiques (notamment du vent particulièrement violent dans ce secteur) et (ii) estimer les flux d'eau souterraine qui parviennent à l'étang par une approche modèle en boîte. Cette approche nécessite d'effectuer l'inventaire de radium dans l'étang et de connaître les flux d'entrée (flux diffusifs, flux associé aux rivières) et de sortie (décroissance radioactif, flux vers la mer ; Figure 50).

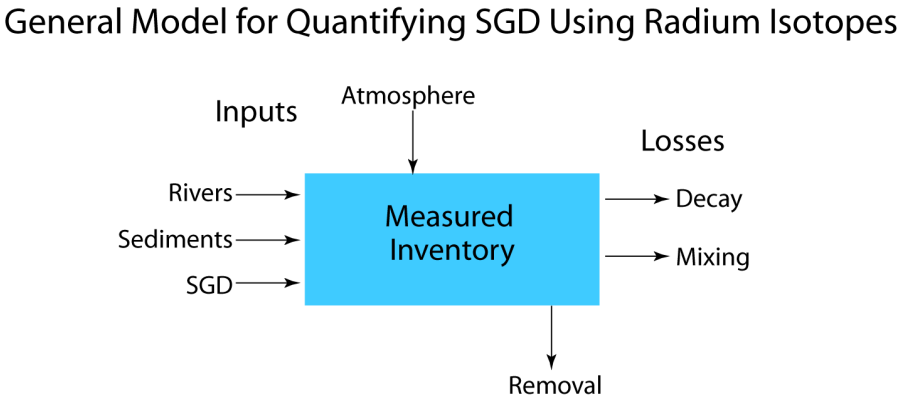


Figure 50 : Modèle en boîte couramment utilisé pour déterminer le flux de radium associé aux SGD, flux de radium qui est ensuite concerti en flux d'eau (schéma tiré de Moore, 1999).

Le flux de radium permettant de boucler le bilan est alors associé au flux de radium associé aux SGD, qui peut ensuite être converti en flux d'eau, connaissant l'activité de radium de la source. Nous avons réalisé cet inventaire dans l'étang de La Palme et déterminé les flux de radium issus du sédiment et des rivières qui se jettent dans cet étang (stage de Master 1 de Sabine Cockenpot et de Swen Jullien, 2009). Les quatre isotopes du radium ont été analysés : ^{223}Ra et ^{224}Ra au moyen du RaDeCC et ^{226}Ra, ^{228}Ra par spectrométrie gamma au laboratoire Souterrain de Ferrières.

Dans l'étang de La Palme, nous avons quantifié les flux diffusifs des 4 isotopes du radium en posant des chambres benthiques (Figure 51). Les flux diffusifs de ^{223}Ra ainsi déterminés sont compris entre 2.2 et 29.2 dpm m^{-2} d^{-1}, les flux diffusifs de ^{224}Ra compris entre 43.3 et 595 dpm m^{-2} d^{-1} (Cockenpot et Jullien, 2009). Malgré les incertitudes entourant la méthode employée, ces valeurs sont en accord avec les flux diffusifs rapportés dans la littérature. Les flux diffusifs de ^{226}Ra ont été quantifiés de la même façon et sont en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature (Cochran, 1979 ; Cochran, 1980). Les flux de radium associés aux rivières se déversant dans l'étang de La Palme ont également été quantifiés. Un débit de SGD a ainsi pu être calculé qui est compris entre 1 m^3 s^{-1} (valeur déduite des activités ^{223}Ra) et 5 m^3 s^{-1} (valeur déduite des activités ^{224}Ra ; Cockenpot et Jullien, 2009), ce qui est du même ordre de grandeur que des valeurs rapportées dans d'autres systèmes (Garcia-Solsona, 2009). Cependant, le suivi temporel des activités radium et radon dans l'étang de La Palme a clairement montré une grande variabilité temporelle, notamment en fonction de l'orientation du vent qui tantôt pousse l'eau de mer vers l'étang ou au contraire pousse l'eau de l'étang vers la mer. L'hypothèse de l'état stationnaire n'est donc pas vérifiée dans ce système. Nous préférons ne pas publier cette estimation de flux de SGD telle quelle mais plutôt discuter de la variabilité temporelle du système. Nous compilons en ce moment l'ensemble des mesures réalisées dans le cadre de ce suivi temporel.

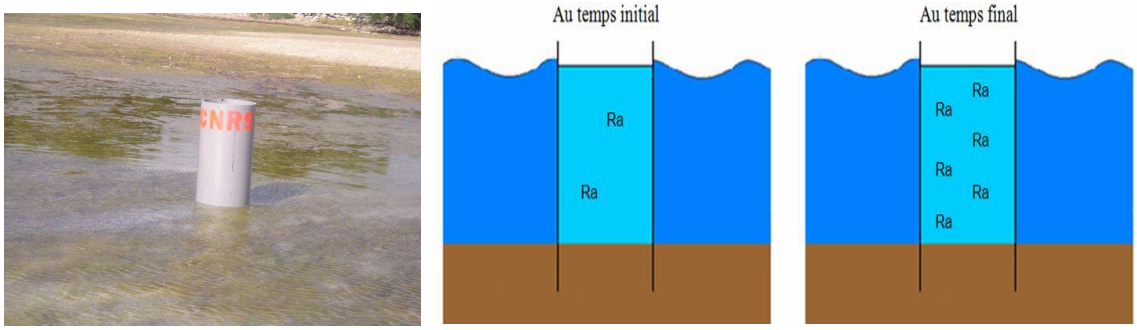


Figure 51 : Quantification du flux de radium qui diffuse du sédiment dans l'étang de La Palme.

Au niveau de l'étang de Salses-Leucate, nous avons également réalisé des prélèvements en vue de l'analyse des 4 isotopes du radium ainsi que des mesures *in situ* d'activités radon, température et salinité. Je présente ici un bref résultat que nous avons obtenu en prélevant de l'eau au niveau de la résurgence de la Fontestramar qui se jette dans une vasque avant de se déverser dans l'étang de Salses-Leucate (Fleury et al., 2007). Nous avons comparé les rapports d'activités $^{224}Ra/^{223}Ra$ déterminés (i) dans l'eau prélevée au plus prés de l'arrivée de l'eau douce (point A, Figure 52), (ii) au milieu de la vasque (point B, Figure 52) et iii) à la sortie de la vasque avant que cette eau ne parvienne à l'étang. En considérant le rapport au point A comme étant le rapport initial, nous pouvons ainsi estimer l'âge des eaux de surface dans la vasque et ainsi déduire un temps de résidence des eaux de surface dans la vasque (Equation 4). Nos estimations fournissent un temps de résidence de 9-10 jours pour les eaux de surface dans la vasque.

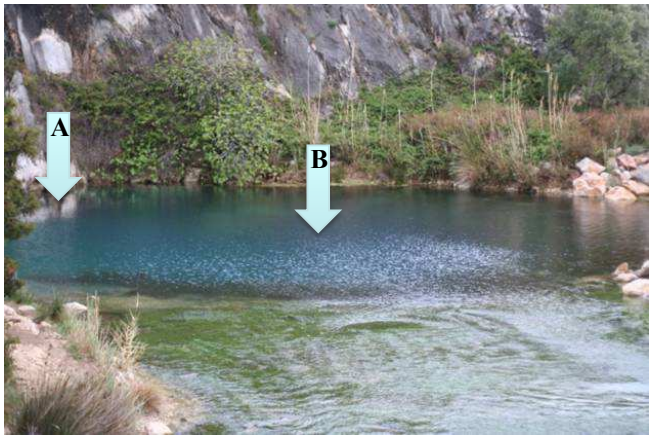


Figure 52 : Prélèvements réalisés au niveau de la résurgence de la Fontestramar afin d'estimer le temps de résidence des eaux de surface dans la vasque avant qu'elles ne se déversent dans l'étang de Salses-Leucate.

Enfin, la synthèse des données acquises dans le cadre des études menées dans l'étang de Thau (résurgence de la Vise) et les Calanques de Marseille (résurgence de Port-Miou) est encore en cours.

IV Autres projets en cours :

Nous travaillons actuellement sur de nouveaux projets : KEOPS II (Plateau de Kerguelen), SOLWARA (Mer des Salomons, Océan Pacifique) qui sont des projets d'équipe basés sur une approche multitraceurs (Figure 53). La campagne KEOPS II a eu lieu fin 2011, tandis que la campagne PANDORA du projet SOLWARA est prévue cet été 2012 (juin-juillet). Nous analysons également en ce moment les échantillons collectés dans le cadre du projet INDOMIX qui vise à étudier le mélange vertical au large de l'Indonésie (PI : Ariane Koch-Larrouy). Les isotopes ^{228}Ra et ^{227}Ac sont plus particulièrement étudiés. Nous avons également développé des collaborations. Nos collaborateurs nous ont sollicité pour analyser les activités des isotopes du radium ^{226}Ra et ^{228}Ra au laboratoire souterrain LAFARA de Ferrières afin d'étudier et de quantifier le mélange horizontal entre la côte et l'océan dans deux régions différentes : l'Océan Arctique (coll. Erika Sternberg, Halifax, Canada) et au large de l'Antarctique (coll. Amber Annett, Sian Henley, Walter Geibert, Raja Ganeshram ; Annett et al., soumis).

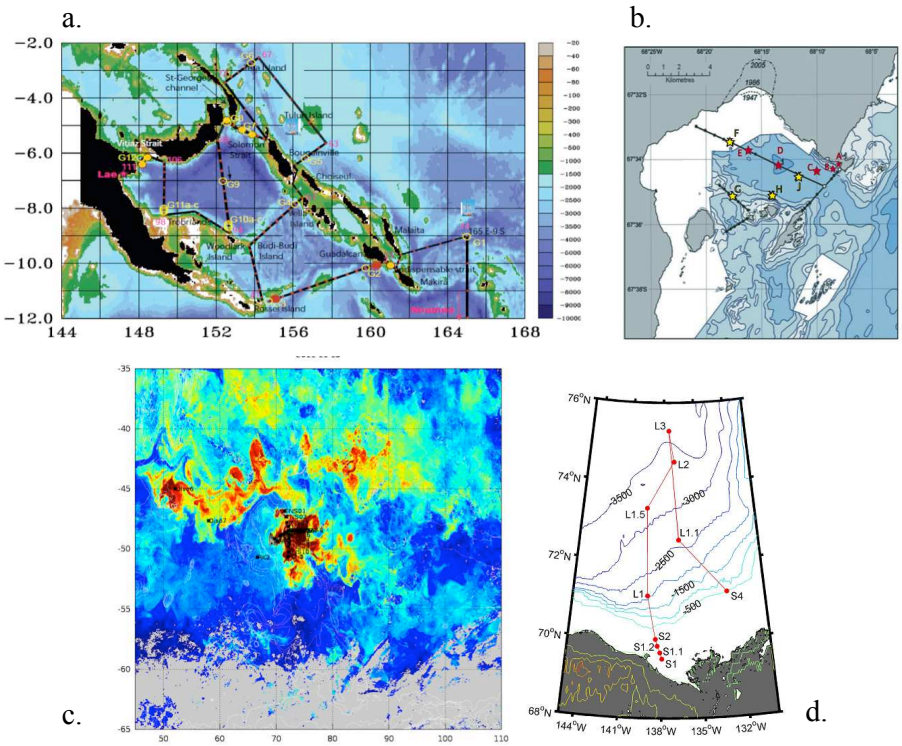


Figure 53 : Projets actuellement en cours. a : Projet SOLWARA, Mer des Salomons, Océan Pacifique. b : Etude des échanges côte-large au moyen des isotopes du radium au large de l'Antarctique, collaboration avec l'Université d'Edimbourg (Amber Annett, Sian Henley, Walter Geibert, Raja Ganeshram). c : Projet KEOPS 2 au large des îles Kerguelen. d : Etude des échanges côte-large au moyen des isotopes du radium dans l'Arctique, collaboration avec Erika Sternberg (Halifax).

CHAPITRE V :

ENCADREMENT DES ETUDIANTS

Encadrement d'étudiants et de jeunes chercheurs : depuis 2003, j'ai encadré des étudiants aussi bien en début de cursus universitaire (première année) qu'en fin de cursus (4-5ème année et thèse de doctorat). Comme j'interviens à la fois dans le cursus d'océanographie de Toulouse (Master 1 et 2R) et dans le cursus de Sciences de la Terre (Licence-Master), je suis amené à encadrer des étudiants issus de ces différentes filières. A ce jour, j'ai encadré **un étudiant en thèse** (Michael Bourquin, bourse MENRT), **5 stagiaires de Master 2R**, dont 3 étudiants du Master 2R Océan-Atmosphère-Surfaces Continentales de Toulouse (Virginie Sanial, 2012, en co-encadrement avec Bruno Lansard, CNRS ; Sabine Cockenpot, 2010 ; Michael Bourquin, 2006) et 1 stagiaire du Master 2R d'Océanologie de Marseille (Julian Thévenet, 2005). J'ai co-encadré avec Alexei Kouraev un étudiant du Master 2R d'Océanographie Physique qui se déroule à Cotonou, Bénin (Hakim Amanda, 2009). J'ai également encadré **9 étudiants de Master 1** rattachés soit au Master 1 Océan-Atmosphère-Continents de Toulouse qui faisaient leur stage en binôme ou trinôme (Swen Jullien et Sabine Cockenpot, 2009 ; Simon Lacassagne, Elfie Legay et Shengyu Zhang, 2008) ou au Master 1 Sciences de la Terre (Ronan Tilly et Lionel Bouché ; Mathieu Siguier, 2006 ; Louis Béranger, 2005). J'ai également encadré **2 étudiants de première année** (Lucas Poidvin, Licence 1, 2006 ; Maitena Labourdette, Classe préparatoire aux concours, Institut National Polytechnique, Toulouse, 2010). Marc Souhaut (AI CNRS dans l'équipe de Géochimie Marine du LEGOS) qui travaille désormais plus particulièrement avec moi m'aide dans la formation des étudiants.

Projets novateurs : je me suis efforcé au cours de ces dix dernières années de proposer aux étudiants des études originales qui visaient souvent à développer de nouvelles méthodes et applications. Les différents stages se sont inscrits dans le cadre de projets majeurs financés par l'ANR, l'INSU ou le RTRA, projets présentant une grande portée scientifique (ex : KEOPS I, KEOPS II, RTRA CYMENT). Ces ingrédients permettent aux étudiants (et également à l'encadrant) de mener des recherches innovantes et compétitives par rapport aux études menées dans les laboratoires du monde entier dans notre discipline. Les travaux réalisés par les étudiants que j'ai encadrés ont souvent présenté un caractère novateur, voire pionnier. Michael Bourquin a ainsi développé au cours de sa thèse la mesure du ^{226}Ra au moyen de la spectrométrie de masse (MC-ICP-MS), mesure que peu de laboratoires sont capables de réaliser dans le monde, qui n'avait jamais été réalisée à l'OMP et que nous effectuions jusqu'alors par spectrométrie gamma. Michael Bourquin a ainsi publié les

premières mesures d'activités ^{226}Ra dans les particules marines par MC-ICP-MS, cette mesure étant particulièrement délicate car les activités de ^{226}Ra dans les particules sont deux ordres de grandeur inférieures à celles de l'eau de mer (Bourquin et al., 2011). Ce travail a été notamment réalisé en collaboration avec des chercheurs du GET, OMP, Toulouse (Jean Riotte, Rémi Freydier). Dans l'exercice d'intercalibration international GEOTRACES, Michael Bourquin a ainsi été le seul à rapporter des activités ^{226}Ra mesurées par spectrométrie de masse (Charette et al., soumis). De plus, l'étude menée dans le cadre de la thèse de Michael Bourquin au niveau du Plateau de Kerguelen au moyen du ^{228}Ra utilisé comme traceur des masses d'eau et de la fertilisation en fer compte parmi les rares études menées dans cette région du globe, les activités de ^{228}Ra y étant particulièrement faibles (de l'ordre de l'ag kg^{-1} ; van Beek et al., 2008). Cette étude constitue désormais une étude référence au même titre que celle réalisée par Charette et al.(2007) au large de l'île Crozet et Dulaiova et al.(2009) au large de la Péninsule Antarctique. Les échantillons collectés au cours du projet KEOPS I ont également permis de développer la mesure de l'^{227}Ac, radioélément très peu étudié car particulièrement rare dans l'océan malgré son potentiel pour quantifier le mélange vertical dans l'océan. Sabine Cockenpot a mené ces mesures dans le cadre de son stage de Master 2R (2010). Ces mesures comptent parmi les rares mesures publiées à ce jour (Cockenpot et al., in prep.). J'ai également cherché à étudier les résurgences d'eau douce en mer ou plus globalement les SGD (Submarine Groundwater Discharge), nos traceurs radioactifs naturels étant particulièrement adaptés pour détecter ces systèmes et quantifier les flux d'eau douce qui leur sont associés. Cette thématique de recherche est en plein essor actuellement et de nombreuses études ont ainsi été publiées, en particulier aux Etats-Unis. Très peu d'études ont cependant été réalisées en France sur cette problématique. Les étudiants de Master 1 que j'ai encadrés ont ainsi travaillé sur les systèmes existant le long du littoral Méditerranéen français. Ces études nous ont permis d'être parmi les premiers à travailler sur ces systèmes en France avec nos traceurs. Sur cette thématique, j'ai également initié une collaboration avec les chercheurs du LEGOS spécialistes de l'imagerie satellitaire pour tenter d'utiliser les images en infra-rouge thermique pour détecter les résurgences sous-marines d'eau douce. Trois étudiants en Master 1 ont travaillé sur ce projet novateur, en collaboration avec Alexei Kouraev et Etienne Berthier (LEGOS). Je travaille enfin avec des jeunes chercheurs en formation postdoctorale. Bruno Lansard a intégré l'équipe de Géochimie Marine du LEGOS pour travailler plus directement avec moi sur le projet KEOPS II. En 2011, nous avons tous les deux participé à la campagne océanographique au large des îles Kerguelen (54 jours en mer). Ensemble, nous co-encadrons actuellement Virginie Sanial en

stage de Master 2R. Les premiers résultats de cette étude seront présentés lors du 4ème Workshop Ra-Rn Narragansett, USA (Lansard et al., 2012). Enfin, dans le cadre du projet IPY-GEOTRACES « Multi-tracer investigation of the effect of climate change on nutrient and carbon cycles in the Arctic Ocean » (PI : Roger François), nous (Marc Souhaut et moi-même) avons collaboré avec Erika Sternberg en formation postdoctorale à l'Université d'Halifax (Canada) sur la mesure des isotopes du radium pour quantifier le mélange et les échanges côte-large dans l'Océan Arctique.

Travail sur le terrain : notre travail de recherche étant basé sur le prélèvement d'échantillons que nous analysons ensuite au laboratoire, je suis particulièrement sensible à ce que les étudiants soient formés à toutes les étapes : prélèvement de l'échantillon sur le terrain, préconcentration et travail en laboratoire, analyse par spectrométrie nucléaire ou de masse. Nous faisons donc en sorte que les étudiants participent à des campagnes de terrain dans le cadre de leur stage de formation. Les étudiants de Master 1 qui ont travaillé sur les SGD le long du littoral Méditerranéen français ont ainsi pu participer à des campagnes de prélèvement d'échantillons d'eau, campagnes que j'organisais avec Marc Souhaut. Dans le cadre de sa thèse, Michael Bourquin a participé en 2008 à une mission océanographique de 3 semaines dans l'Océan Atlantique au large des Bermudes, campagne qui visait à prélever des échantillons d'eau de mer qui ont ensuite été distribués aux laboratoires participant à l'exercice d'intercalibration international GEOTRACES. Dans le cadre du programme ALLIANCE, Sabine Cockenpot (M2R) a participé en 2010 à une campagne de prélèvement dans le Loch Etive (Ecosse) en collaboration avec l'Université d'Edimbourg, l'Université d'Oxford et la station d'Oban.

Collaborations internationales : Il est important pour moi que les étudiants que j'encadre effectuent leur travail de recherche dans le cadre de collaborations internationales. Je cherche dans la mesure du possible à ce que les étudiants travaillent en collaboration avec les collègues étrangers spécialistes dans notre discipline. Fort de l'expérience acquise au LEGOS, Michael Bourquin a ainsi passé trois mois de sa thèse au Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI, Woods Hole, USA) pour apporter sa compétence et travailler avec Matt Charette sur la mise au point de la mesure du ^{228}Ra par spectrométrie de masse (MC-ICP-MS). D'autre part, avec Walter Geibert (Université d'Edimbourg), nous

avons monté un projet de collaboration et d'échange entre le LEGOS et l'Université d'Edimbourg (Ecosse). Ce projet a été co-financé par Egide et le British Council (programme ALLIANCE). Ce projet mené sur deux ans (2009-2010) a été particulièrement fructueux notamment en matière de formation de doctorants (français et britanniques) et illustre tout particulièrement notre volonté de mener des recherches en partenariat avec les collègues étrangers. Sabine Cockenpot (Master 2R) a ainsi pu aller travailler à deux reprises en Ecosse. Le but de cette collaboration consistait à former l'équipe française à la mesure de l'actinium-227 auprès de Walter Geibert, spécialiste mondial de la mesure de cet isotope. Sabine Cockenpot a également participé à des campagnes de prélèvement dans le Loch Etive (Ecosse) réalisées en collaboration avec l'Université d'Edimbourg et l'Université d'Oxford. Dans le cadre de cette collaboration, nous avons reçu au LEGOS en 2009 deux étudiantes en thèse à l'Université d'Edimbourg (Amber Annett et Sian Henley). Le but de cette visite consistait à former l'équipe écossaise à la mesure des isotopes du radium ^{223}Ra et ^{224}Ra dans l'eau de mer. Cette technique de mesure existe en routine au LEGOS. L'équipe britannique venait d'acquérir le détecteur RaDeCC qui permet d'effectuer ces mesures avant que Sian Henley et Amber Annett ne se rendent en Antarctique pendant 4 mois (British Antarctic Survey) afin d'effectuer des mesures de ^{223}Ra et ^{224}Ra dans les eaux côtières pour étudier les processus de mélange dans cette région et les échanges côte-large. Très peu d'études de ce genre ont été réalisées en Antarctique. La formation suivie par les étudiantes à Toulouse a permis d'effectuer ces mesures en Antarctique dans les meilleures conditions. Marc Souhaut (AI CNRS) a participé activement à ce projet en m'accompagnant en Ecosse et en aidant à la formation de ces étudiantes en thèse. Avec les doctorantes écossaises, nous avons visité pendant 2 jours les installations de la prestigieuse Agence Internationale de l'Energie Atomique (Monaco) qui, comme nous effectue, des mesures d'éléments radioactifs dans l'environnement. Cette visite s'est effectuée conjointement avec la partie française (Marc Souhaut et moi-même). Nous avons été reçus par Jan Scholten, spécialiste des la mesure des isotopes ^{223}Ra et ^{224}Ra. Cette visite a été l'occasion pour nous de i) présenter les résultats de nos recherches (séminaire donné à l'AIEA: « Use of radium isotopes for coastal and open-ocean studies »), ii) visiter les installations (laboratoires et détecteurs) et iii) de préparer des standards qui ont servi à calibrer les détecteurs des deux équipes françaises et britanniques. Au retour de la campagne en Antarctique, nous avons reçu à nouveau Amber Annett pour réaliser les mesures d'activités ^{228}Ra et ^{226}Ra par spectrométrie gamma au laboratoire souterrain LAFARA. Cette étude menée en collaboration avec les doctorants et chercheurs de l'Université d'Edimbourg a conduit à la rédaction d'un article soumis à ce jour (Annett et al.,

soumis). Dans le cadre du projet ALLIANCE, nous avons également accueilli en 2010 un doctorant de l'Université d'Oxford (Alan Hsieh) venu au LEGOS avec Walter Geibert et Amber Annett avec qui nous avons travaillé sur le projet mené conjointement dans le Loch Etive (Ecosse). Dans le cadre de ce projet d'échange, nous avons participé au programme « Science in School » organisé par le British Council. Walter Geibert et moi-même (accompagnés de Carole Hémard du British Council) avons effectué une présentation en anglais devant une centaine de lycéens de Figeac pour présenter aux étudiants l'intérêt de telles collaborations internationales. Marc Souhaut, Sian Henley et Amber Annett ont quant à eux effectué une présentation devant les lycéens de Toulouse du lycée des Arènes (http://www.ladepeche.fr/article/2009/09/28/682153-Figeac-Conference-sur-les-elements-radioactifs-de-l-ocean-au-lycee-Champollion.html).

Enseignement : en plus des étudiants moniteurs que je fais intervenir régulièrement dans mes modules de formation, j'essaie de faire participer les étudiants de l'équipe de Géochimie Marine du LEGOS aux enseignements de géochimie et d'océanographie dispensés à l'Université Paul Sabatier de Toulouse afin qu'ils acquièrent une compétence dans ce domaine. Mélanie Grenier en thèse avec Catherine Jeandel a ainsi participé en 2011 à l'encadrement du stage d'océanographie que suivent les étudiants du Master 1 Océan-Atmosphère-Continents de Toulouse à la station de Banyuls-sur-Mer et dont je suis responsable avec Isabelle Dadou.

CHAPITRE VI :

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

I CONCLUSION

Depuis mon recrutement à l'université Paul Sabatier de Toulouse en septembre 2003, nous avons réalisé beaucoup de développements analytiques. L'acquisition d'un RaDeCC (Radium Delayed Coincidence Counter, 4 détecteurs) et la création du laboratoire souterrain de mesure des faibles radioactivités LAFARA dans les Pyrénées nous ont permis d'être autonomes sur la mesure des quatre isotopes du radium (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra, ^{228}Ra) et de développer la mesure de l'actinium-227. Les étudiants en stage de Master 1 et Master 2R dans notre équipe ont participé de manière active à ces différents développements. Le laboratoire souterrain LAFARA possède désormais deux spectromètres gamma bas niveau (type puits et coaxial) équipés de passeurs automatiques d'échantillons qui présentent un bruit de fond particulièrement bas et qui fonctionnent de façon automatique dans la galerie de Ferrières (Ariège). Ces instruments font partie de la plate-forme d'analyses de l'Observatoire Midi Pyrénées (OMP). A ce titre, nous effectuons des mesures pour nos propres projets mais également pour les chercheurs de l'OMP, les chercheurs des laboratoires extérieurs (français, étrangers) et pour les industriels désireux de connaître les niveaux de radioactivité de leurs matériaux. La qualité de notre bruit de fond nous a permis d'intégrer le réseau européen de laboratoires souterrains CELLAR (Collaboration of european low-level underground laboratories) et de développer de nouvelles applications.

La diversité d'instruments de mesure présents dans le parc de l'OMP nous a permis de réaliser des exercices d'intercalibration au cours desquels un même radioélément a été analysé au moyen de différents instruments : i) ^{226}Ra : spectrométrie gamma au laboratoire souterrain LAFARA *versus* spectrométrie gamma au Laboratoire Souterrain de Modane *versus* MC-ICP-MS ; Bourquin et al.(2011) ; ii) ^{223}Ra et ^{224}Ra : RaDeCC *versus* spectrométrie gamma ; van Beek et al.(2010). En parallèle, nous avons participé à l'exercice d'intercalibration international GEOTRACES pour les éléments ^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra, ^{228}Ra au cours duquel nous avons analysé des échantillons d'eau de mer ainsi que des standards distribués à l'ensemble des laboratoires participant à l'exercice (Charette et al., soumis). Ces différents exercices d'intercalibration ont permis de valider les mesures réalisées au LEGOS.

Ces exercices d'intercalibration ont nécessité des développements analytiques en amont. Ces développements (mise en place de nouvelles méthodes de mesure ou de méthodes de mesure plus sensibles) ont des répercutions dans différents domaines. En particulier, la mesure du ^{226}Ra par MC-ICP-MS (Bourquin et al., 2011) offre la possibilité de réaliser des

études à haute résolution dans la colonne d'eau de la distribution des activités ^{226}Ra et des rapports ^{226}Ra/Ba à la fois dans les phases dissoute et particulaire car cette méthode sensible ne requiert que des petits volumes d'échantillons. Cette méthode sensible est particulièrement adaptée pour la datation ^{226}Ra/Ba de coquilles ou de spéléothèmes utilisés pour les reconstructions paléoclimatiques. La mesure des activités ^{224}Ra et ^{223}Ra par spectrométrie gamma est particulièrement utile pour contrôler les standards de fibre Mn imprégnées de ^{232}Th et d'^{227}Ac qui sont utilisés pour calibrer le RaDeCC en vue de la mesure du ^{223}Ra, ^{224}Ra et ^{227}Ac dans l'eau de mer.

La plate-forme LAFARA nous a notamment permis de mener des actions transverses entre les laboratoires de l'OMP : i) collaboration entre le LEGOS et l'IRAP (Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie ; van Beek et al., in press), ii) collaboration entre le LA (Laboratoire d'Aérologie) et le LEGOS dans le cadre de la mesure de particules aérosols collectées au sommet du Pic du Midi afin de détecter le passage en France du nuage radioactif provenant de Fukushima, Japon (Evrard et al., in press), iii) entre le GET (Geosciences Environnement Toulouse) et le LEGOS dans le cadre de la comparaison entre mesures du ^{226}Ra dissous réalisées par spectrométrie gamma et MC-ICP-MS (Bourquin et al., 2011) et iii) entre le GET, ECOLAB (Laboratoire d'écologie fonctionnelle et environnement) et le LEGOS dans le cadre de l'analyse de carottes sédimentaires lacustres et de tourbe.

Au cours de ces 10 dernières années, j'ai investi un effort significatif pour participer à de nombreuses campagnes océanographiques au cours desquelles nous avons utilisé nos outils géochimiques pour répondre aux questions scientifiques soulevées par les différents projets. Au cours de ces projets, j'ai plus particulièrement analysé les isotopes du radium et l'actinium-227 que j'utilise pour étudier les échanges côte-large, tracer les masses d'eau entrées en contact avec les sédiments des marges continentales, quantifier le mélange vertical et horizontal dans l'océan, pour chronométrer le temps de parcours des masses d'eau ou pour détecter et quantifier les flux de SGD (« Submarine Groundwater Discharge »). L'étude des résurgences sous-marines, domaine en plein essor, a notamment permis de développer des collaborations au sein du LEGOS avec des chercheurs spécialistes de l'imagerie satellitaire (Alexei Kouraev et Etienne Berthier), ceci afin de mettre en place des études de calibration/ validation des images satellitaires pour la détection des résurgences d'eau douce en mer.

Si j'ai présenté ici plus particulièrement les résultats obtenus dans le cadre des projets KEOPS (Plateau des Kerguelen), AMANDES (Estuaire de l'Amazone) et CYMENT

(résurgences sous-marines en Méditerranée), nous travaillons en ce moment sur la synthèse des mesures réalisées dans le cadre d'autres projets : i) étude du mélange vertical au large de l'Indonésie (INDOMIX), projet au cours duquel différentes techniques de quantification du mélange vertical seront comparées ; ii) étude des structures tourbillonnaires au large du Plateau de Kerguelen (KEOPS II) ; iii) projets en collaboration avec l'université d'Halifax (Océan Arctique) et avec l'université d'Edimbourg (au large de l'Antarctique), projets que j'ai mené en collaboration avec des doctorants étrangers ou de jeunes chercheurs qui sont notamment venus se former au LEGOS. De nombreuses données devraient donc sortir à court terme (ex : Annett et al., soumis). En particulier, les projets KEOPS II et SOLWARA dont la campagne est à venir (juin-juillet 2012) sont des projets qui impliquent tous les chercheurs de l'équipe. Dans ces deux projets, une étude multi-traceurs (GEOTRACES) pourra donc être réalisée - comme cela avait été le cas dans le projet KEOPS I - afin de mieux contraindre les régions étudiées.

J'ai également cherché à comprendre les échanges de radium entre les phases dissoutes et particulaires dans la colonne d'eau océanique, ceci en menant des études dans différents bassins océaniques. Si le radium, élément soluble, est largement utilisé comme traceur de masses d'eau, nous sommes les seuls à ma connaissance à rapporter des mesures d'activités ^{226}Ra et ^{228}Ra déterminées dans les particules en suspension, activités qui sont deux ordres de grandeur inférieures aux activités mesurées dans la phase dissoute (van Beek et al., 2007 ; van Beek et al., 2009 ; Bourquin et al., 2010). L'analyse du radium dans la phase particulaire fournit des informations sur l'origine et le devenir des particules qui incorporent du radium (barytine, $BaSO_4$ et squelettes d'Acanthaires en célestite, $SrSO_4$) et plus globalement sur les particules qui chutent - avec la barytine - vers le sédiment profond (processus d'agrégation/ désagrégation).

En ce qui concerne mes activités d'enseignement, j'ai pu au cours de ces années mettre en place progressivement des cours de spécialité (géochimie marine, océanographie, cycles externes, climatologie et paléoclimatologie, radioactivité), alors que dans les premières années, j'effectuais un nombre d'heures important dans des enseignements tels que Mathématiques et Statistiques. Avec Isabelle Dadou en particulier, nous avons ainsi monté un enseignement pratique de terrain d'océanographie pour les étudiants du Master 1 « Atmosphère-Océan-Continents ». Ce stage de terrain, apprécié des étudiants, se déroule à la station de Banyuls-sur-Mer. Cette année, j'ai créé avec les collègues de l'IRAP un enseignement « Radioactivité dans l'Environnement » dans le cadre du Master Pro Physique

et Chimie de l'Atmosphère et des Océans. J'ai également accepté de prendre des responsabilités, notamment au niveau de la Licence 1 où je suis responsable de la filière Sciences de la Terre. Depuis 2007, j'interviens également dans le Master 2R d'Océanographie physique dont les cours sont dispensés à l'université d'Abomey-Calavi (Cotonou, Bénin).

II PERSPECTIVES

Dans les années à venir, je vais m'attacher à publier les jeux de données uniques que nous possédons (i) dans l'estuaire de l'Amazone (projet AMANDES), (ii) le long des littoraux français de la Méditerranée (projet RTRA CYMENT) et iii) au large de l'Indonésie dans le cadre du projet INDOMIX. Nous travaillerons d'autre part sur l'acquisition des données obtenues au cours de projets menés plus récemment (KEOPS II, SOLWARA). Virginie Sanial travaille en ce moment (février-juin 2012) en stage de Master 2R sur le projet KEOPS II (co-encadrement avec Bruno Lansard, postdoc CNRS). Virginie Sanial a analysé des échantillons d'eau de mer, de particules marines et de sédiment que nous avons collectés au large des îles Kerguelen et Crozet pendant la campagne KEOPS II et interprète maintenant le jeu de données géochimiques (distribution des quatre isotopes du radium au large de Crozet et Kerguelen ; âges apparents déduits des rapports $^{224}Ra/^{223}Ra$ et $^{224}Ra/^{228}Ra$; profils verticaux d'activités Ra et ^{227}Ac) en relation avec les données acquises par les méthodes physiques (trajectoires des drifters, cartes altimétriques etc…). Les premiers résultats de ce travail seront présentés au Workshop Radium-Radon qui a lieu en juin 2012 à Narragansett, USA (Lansard et al., 21012). Les résultats obtenus au niveau de Crozet pourront faire à court terme l'objet d'une publication (rédaction cet été 2012). Dans la continuité de ce stage de M2R qui apporte des données préliminaires prometteuses, je souhaite que Virginie Sanial reste dans l'équipe de Géochimie Marine pour mener une thèse de doctorat (bourse ministérielle sollicitée pour la période 2012-2015) autour des projets KEOPS II, SOLWARA et DEWEX actuellement en cours.

En parallèle, nous cherchons à développer l'utilisation de nouveaux traceurs. En particulier, le beryllium-7 (^{7}Be) est apporté à l'océan depuis l'atmosphère. Ce traceur (source atmosphérique) est donc complémentaire des autres traceurs que nous utilisons (isotopes du radium, actinum-227) qui sont quant à eux apportés par le fond des océans. Le ^{7}Be permet d'étudier le mélange dans la thermocline et les processus de convection (Kadko et Olson, 1996 ; Kadko et al., 2011). L'utilisation de ce traceur a été testée pendant le projet KEOPS II.

Ce traceur serait particulièrement intéressant pour étudier la plongée des eaux denses en Méditerranée ou dans l'Atlantique Nord. Nous avons proposé d'utiliser ce traceur dans le Golfe du Lion dans le cadre du Projet DEWEX récemment soumis à l'ANR (PIs : P. Conan et X. Durrieu de Madron) et également dans l'Atlantique Nord dans le cadre du projet GEOVIDE (en cours de construction ; PI : G. Sarthou). En ce qui concerne l'analyse de l'actinium-227, nous poursuivrons la collaboration entamée dans le cadre du programme EGIDE-ALLIANCE avec Walter Geibert, spécialiste de l'analyse de ce traceur. Les projets d'échange financés par EGIDE étant particulièrement fructueux en terme d'échange de compétences et de formation des jeunes chercheurs, je chercherai à mettre en place ce type de projet à nouveau dans le futur, cette fois-ci, avec des chercheurs d'autres pays.

Nous chercherons également à développer la plate-forme de mesure des faibles radioactivités LAFARA, ceci afin de répondre à la demande locale, nationale et internationale. A titre d'exemple, le programme international GEOTRACES (www.geotraces.org) vise à réaliser dans différents bassins océaniques des sections au niveau desquelles différents isotopes (stables et radioactifs) et éléments traces sont systématiquement analysés. Nous avons ainsi été contactés par des collègues américains afin que les mesures d'activités ^{226}Ra et ^{228}Ra de certaines sections soient réalisées par la plate-forme LAFARA. L'analyse d'échantillons aussi nombreux n'est possible qu'en augmentant le nombre de spectromètres gamma. Un tel développement devra s'accompagner de la construction d'une salle de mesure plus grande, localisée dans la galerie de Ferrières ou dans la grotte de Moulis, ces deux sites étant situés dans l'Ariège (projet à l'étude).

Enfin, je vais m'efforcer de modéliser les données d'activités radium acquises dans les projets passés. Nous projetons ainsi d'injecter les activités radium (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra, ^{228}Ra) obtenues le long du panache de l'Amazone qui entre dans l'Océan Atlantique dans le modèle T-UGOm développé au niveau du plateau amazonien par Yoann Le Bars et Florent Lyard au LEGOS (Le Bars et al., 2010). Cet effort de modélisation permettra de valider les vitesses de transport du panache de l'Amazone déduites des rapports ^{224}Ra/^{223}Ra et de tester si les échanges de radium entre les phases particulaire et dissoute n'affectent pas les âges ainsi déterminés. Je vais également chercher à modéliser les profils verticaux d'activités ^{226}Ra, ^{228}Ra et de rapports ^{228}Ra/^{226}Ra, ^{226}Ra/Ba déterminés dans les phases dissoute et particulaire (particules en suspension et pièges à particules) à la station OFP dans la Mer des Sargasses (van Beek et al., 2007), à la station DYFAMED en Mer Méditerranée (van Beek et al., 2009) et aux stations K1 et K3 dans le Pacifique nord-ouest (van Beek et al., in prep.). Cet effort de

modélisation devrait permettre d'apporter des informations quantitatives et de préciser l'impact de la biologie sur les activités radium dissoutes, sur les rapports ^{226}Ra/Ba et plus généralement sur le cycle du Ra dans l'océan.

REFERENCES citées dans le texte

AmasSeds Group, 1990. A multi-disciplinary Amazon Shelf SEDiment Study (AMASSEDS), EOS Transactions, American Geophysical Union 45, 1771-1777.

Annett A., Henley S., van Beek P., Souhaut S., Ganeshram R., Venables H.J., Meredith M.P., Geibert W., Use of radium isotopes to estimate mixing rates and trace sediment inputs to surface waters in northern Marguerite Bay (Antarctic Peninsula), submitted to Antarctic Science.

Bacon M.P. and Edmond J.M., 1972. Barium at GEOSECS III in the Southwest Pacific. Earth Planet. Sci. Lett. 16, 66-74.

Bacon M.P., 1988. Tracers of chemical scavenging in the ocean: boundary effects and large-scale chemical fractionation, Philos. Trans. R. Soc. Lond., A 325, 147– 160.

Beck, A.J., Rapaglia, J.P., Cochran, J.K. and Bokuniewicz, H.J., 2007. Radium mass-balance in Jamaica Bay, NY: Evidence for a substantial flux of submarine groundwater. Marine Chemistry 106, 419-441.

Beck, A.J., Rapaglia, J.P., Cochran, J.K., Bokuniewicz, H.J. and Yang, S., 2008. Submarine groundwater discharge to Great South Bay, NY, estimated using Ra isotopes. Marine Chemistry 109 (2008) 279-291.

Becker V, Potential for Satellite Remote Sensing of Ground Water, Vol. 44, No. 2-GROUND WATER-March-April 2006 (pages 306-318).

Bernstein R.E., Betzer P.R., Feely R.A., Byrne R.H., Lamb M.F. and Michaels A.F., 1987. Acantharian fluxes and strontium to chlorinity ratios in the North Pacific Ocean. Science 237, 1490-1494.

Bernstein R.E., Byrne R.H., Betzer P.R. and 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.

Bernstein R.E., Byrne R.H. and Schijf J., 1998. Acantharians : a missing link in the oceanic biogeochemistry of barium. Deep-Sea Res. II 45, 491-505.

Bernstein R.E. and Byrne R.H. (2004) Acantharians and marine barite. Mar. Chem. 86, 45-50.

Blain S. , B. Quéguiner, L. Armand, S. Belviso, B. Bombled, L. Bopp, A. Bowie, C. Brunet, C. Brussaard, F. Carlotti, U. Christaki, A. Corbière, I. Durand, F. Ebersbach, J-L. Fuda, N. Garcia, L. Gerringa, B. Griffiths, C. Guigue, C. Guillerm, S. Jacquet, C. Jeandel, P. Laan, D. Lefèvre, C. Lo Monaco, A. Malits, J. Mosseri, I. Obernosterer, Y-H. Park, M. Picheral, P. Pondaven, T. Remenyi, V. Sandroni, G. Sarthou, N. Savoye, L. Scouarnec, M. Souhaut, D. Thuiller, K. Timmermans, T. Trull, J. Uitz, P. van Beek, M. Veldhuis, D. Vincent, E. Viollier, L. Vong, T. Wagener, 2007. Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean, Nature 446, 1070-1074.

Bone S.E., Charrette M., Lamborg C.H., Gonnea M.E., 2007. Has Submarine Groundwater Discharge Been Overlooked as a Source of Mercury to Coastal Waters ?, Environ. Sci. Technol. 41, 3090-3095.

Berkman P.A. and Ku T.-L., 1998. ^{226}Ra/Ba ratios for dating Holocene biogenic carbonates in the Southern Ocean : preliminary evidence from Antarctic coastal mollusc shells. Chem. Geology 144, 331-334.

Bishop J.K.B., Ketten D. R. and Edmond J.M. (1978) The chemistry, biology, and vertical flux of particulate matter from the upper 400 m of the Cape Basin in the southeast Atlantic Ocean. Deep-Sea Res. 25, 1121-1161.

Bourquin M., van Beek P., Reyss J-L., Souhaut M., Charette M., Jeandel C., 2008. Testing methods to separate radium from large volumes of seawater, Marine Chemistry, 109, 226-237.

Bourquin M., van Beek P., Reyss J.L., Riotte J., Freydier R., 2011. Determination of ^{226}Ra concentrations in seawater and suspended particles (NW Pacific) using MC-ICP-MS, Marine Chemistry 126, 132–138.

Boyd et al., 2007. Mesoscale Iron Enrichment Experiments 1993-2005: Synthesis and Future Directions, Science 315, 612-617.

Burnett, W. C., Aggarwal, P. K., Bokuniewicz, H., Cable, J. E., Charette, M. A. Kontar, E., Krupa, S., Kulkarni, K. M., Loveless, A., Moore, W. S., Oberdorfer, J. A., Oliveira, J., Ozyurt, N., Povinec, P., Privitera, A. M. G., Rajar, R., Ramessur, R. T., Scholten, J., Stieglitz, T., Taniguchi, M., Turner, J. V., 2006. Quantifying Submarine Groundwater Discharge in the Coastal Zone via Multiple Methods, Sci. Total Environ., 367(2–3), 498–543.

Burnett, W.C., Peterson, R., Moore, W.S., de Oliveira, J., 2008. Radon and radium isotopes as tracers of submarine groundwater discharge – results from the Ubatuba, Brazil SGD assessment intercomparison. Estuar. Coast. Shelf. Sci. 76, 501–511.

Broecker W.S., Li Y.H. and Cromwell J., 1967. Radium-226 and Radon-222 : Concentration in Atlantic and Pacific Oceans. Science 158, 1307-1310.

Broecker W.S., Goddard J. and Sarmiento J.L., 1976. The distribution of ^{226}Ra in the Atlantic Ocean. Earth Planet. Sci. Lett. 32, 220-235.

Broecker W.S., Peng T.H., Tracers in the Sea, Eldigio Press, Palisades, NY, 1982, 690 pp.

Callède J., Cochonneau G., Ronchail J., Vieira Alvez F., Guyot J.-L., Santos Guimarues V. De Oliveira E., 2010. Les apports en eau de l'Amazone à l'Océan Atlantique, Revue des sciences de l'eau 23 (2).

Chan L.H., Edmond J.M., Stallard R.F., Broecker W.S., Chung. Y.C., Weiss R.F. and Ku T.L. (1976) Radium and barium at GEOSECS stations in the Atlantic and Pacific. Earth Planet. Sci. Lett. 32, 258-267.

Charrassin J.B., Park Y.-H., LeMaho Y., Bost C.-A., 2004. Fine resolution 3D temperature fields off Kerguelen from instrumented penguins. Deep-Sea Research I 51, 2091–2103.

Charette, M.A., Buesseler, K.O., Andrews, J.E., 2001. Utility of radium isotopes for evaluating the input and transport of groundwater-derived nitrogen to a Cape Cod estuary. Limnol. Oceanogr. 46 (2), 465–470.

Charette, M. A., Sholkovitz, E. R., 2006. Trace element cycling in a subterranean estuary: Part 2. Geochemistry of the pore water. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 811-826.

Charette, M.A., Gonnea, M.E., Morris, P., Statham, P., Fones, G., Planquette, H., Salter, I., Naveira Garabato, A., 2007. Radium as tracers of iron sources fueling a Southern Ocean phytoplankton bloom.

Charette M., Dulaiova H., Gonneea M., Henderson P., Moore W., Scholten J., Pham M., Intercal: GEOTRACES radium isotopes interlaboratory comparison experiment, soumis à Limnology and Oceanography.

Chever, F., G. Sarthou, E. Bucciarelli, S. Blain, and A. R. Bowie, 2010. An iron budget during the natural iron fertilisation experiment KEOPS (Kerguelen Islands, Southern Ocean), Biogeosciences, 7, 455–468, doi:10.5194/bg-7-455-2010.

Chow T.J., Goldberg E.D., 1960. On the marine geochemistry of barium. Geochim. Cosmochim. Acta 20, 192-198.

Chung Y.-C., 1976. A deep ^{226}Ra maximum in the northeast Pacific. Earth Planet. Sci. Lett. 32, 249-257.

Chung Y.-C. and Craig H., 1980. ^{226}Ra in the Pacific Ocean. Earth Planet. Sci. Lett. 49, 267-292.

Cochran, J.K, 1979. The Geochemistry of ^{226}Ra and ^{228}Ra in Marine Deposits, Ph.D. Dissertation Yale University, New Haven, Conn.

Cochran, J.K, 1980. The flux of ^{226}Ra from deep-sea sediments. Earth Planetary Science Letters 49, 381-392.

Cochran, J.K., 1992. The oceanic chemistry of the uranium- and thorium-series nuclides. In: Ivanovich, M., Harmon, R.S. (Eds.), Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences. Oxford Science Publications, pp. 334.

Cockenpot S., van Beek P., Venchiarutti C., Geibert W., Actinium-227 on the Kerguelen Plateau (Southern Ocean), en préparation.

Cokenpot S., Jullien S, 2009. Utilisation du radium pour la quantification des flux d'eau souterraine dans les lagunes de Méditerranée : etude de la lagune de La Palme, rapport de stage du Master 1 AOC, Toulouse, 30 pp.

Condomines M., Rihs S., Lloret E., Seidel J. L., 2010. Determination of the four natural Ra isotopes in thermal waters by γ-ray spectrometry. Applied Radiation and Isotopes 68 ; 384-391.

Crétaux J-F, Kouraev A.V., Papa F., Bergé Nguyen M., Cazenave A., Aladin N.V., Plotnikov I.S., 2005. Water balance of the Big Aral sea from satellite remote sensing and *in situ* observations, *Journal of Great Lakes Research*, 31

Dandonneau Y. et Jeandel C., 2002. Le cycle océanique du carbone : la machine thermodynamique et la jungle biologique, La jaune et la Rouge, Océans et Littoral, 11-22.

De Baar et al., 2005. Synthesis of iron fertilization experiments: From the Iron Age in the Age of Enlightenment, Journal of Geophysical Research 110, doi:10.1029/2004JC002601.

Dehairs F., Chesselet R. and 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., Stroobants N., Bernard P., Goyet C., Poisson A. and Chesselet R., 1990. On suspended barite and the oxygen minimum in the Southern Ocean. Global Biogeochem. Cycles 4 (1), 85-102.

Dehairs F., Stroobants N. and Goeyens L. (1991) Suspended barite as tracer of biological activity in the Southern Ocean. Mar. Chem. 35, 399-410.

Dulaiova, H., Burnett, W.C., 2008. Evaluation of the flushing rates of Apalachicola Bay, Florida via natural geochemical tracers. Mar. Chem. 109, 395–408.

Dulaiova, H., Burnett, W.C., Chanton, J.P., Moore, W.S., Bokuniewicz, H.J., Charrette, M.A., Sholkovitz, E., 2006. Assessement of groundwater discharges into West Neck Bay, New York, via natural tracers. Continental Shelf Res. 26, 1971–1983.

Dulaiova, H., M. V. Ardelan, P. B. Henderson, and M. A. Charette, 2009. Shelf-derived iron inputs drive biological productivity in the Southern Drake Passage, Global Biogeochemical Cycles, doi:10.1029/2008GB003406.

Evrard O., van Beek P., Gateuille D., Pont V., Lefèvre I., Lansard B., P. Bonté, Evidence of the radioactive fallout in France due to the Fukushima nuclear accident, Journal of Environmental Radioactivity, in press.

Fleury P., Bakalowicz M., de Marsilly G., 2007. Submarine springs and coastal karst aquifers : a review, Journal of Hydrology 339, 1-2, 79-92.

Fleury P., 2005. Sources sous-marines et aquifères karstiques côtiers méditerranéens. Fonctionnement et caractérisation. Thèse de troisième cycle, Université Paris VI, 286pp.

Foster D.A., Staubwasser, M., Henderson, G.M., 2004. Ra and Ba concentrations in the Ross Sea measured with multicollector ICP mass spectrometry. Mar. Chem. 87, 59-1.

Garcia-Solsona E., Garcia-Orellana J., Masque P., Garces E., Radakovitch O., Mayer A., Estrade S., Basterretxea G., 2010. An assessment of karstic submarine groundwater and associated nutrient discharge to a Mediterranean coastal area (Balearic Islands, Spain) using radium isotopes, Biogeochemistry, 97, 211–229.

Garcia-Solsona, E, 2009. Submarine Groundwater Discharge in coastal Mediterranean areas by using radium isotopes: Venice Lagoon, Minorca and Castelló, Thèse, Facultat de Ciències Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals, Barcelona, 242pp.

Garcia-Solsona, E., Masqué, P., Garcia-Orellana, J., Rapaglia, J., Beck, A.J., Cochran, J.K., Bokuniewicz, H.J., Zaggia, L. et Collavini, F., 2008a. Estimating submarine groundwater discharge around Isola La Cura, northern Venice Lagoon (Italy), by using the radium quartet. Marine Chemistry, 109(3-4): 292-306.

Garcia-Solsona, E., Garcia-Orellana, J., Masque, P., Dulaiova, H., 2008b. Uncertainties associated with ^{223}Ra and ^{224}Ra measurements in water via a delayed coincidence counter (RaDeCC). Mar. Chem. 109, 198–219.

Gallo M.N., Vinzon S.B., 2005. Generation of overtides and compound tides in Amazon estuary, Ocean Dynamics 55, 441-448.

Ganeshram R.S., François R., Commeau J. and Brown-Leger S.L., 2003. An experimental investigation of barite formation in seawater. Geochim. Cosmochim. Acta. 67 (14), 2599-2605.

Gattacceca J.C., Mayer A., Cucco A., Claude C., Radakovitch O., Vallet-Coulomb C., Hamelin B., 2011, Submarine groundwater discharge in a subsiding coastal lowland: A ^{226}Ra and ^{222}Rn investigation in the Southern Venice lagoon, Applied Geochemistry 26, 907-920.

Ghaleb, B., Pons-Branchu, E., Deschamps, P., 2004. Improved method for radium extraction from environmental samples and its analysis by thermal ionization mass spectrometry. J. Anal. Spectrom. 19, 906–910.

Geibert, W., et al., 2002. Actinium-227 as a deep-sea tracer: Sources, distribution and applications. Earth and Planetary Science Letters, 198(1-2): p. 147-165.

Geibert, W., M. Charette, G. Kim, W. Moore, J. Street, M. Young, A. Paytan, 2008. The release of dissolved actinium to the ocean: a global comparison of different end-members. Marine Chemistry 109, 409-420.

Geibert W., Vöge I., 2008. Progress in the Determination of ^{227}Ac in Sea Water, Marine Chemistry 109, 238-249.

Hanfland, C., 2002. Radium-226 and radium-228 in the Atlantic sector of the Southern Ocean, Berichte zur Polar und Meeresforschung 431. Thèse, Alfred Wegener Institute, Bremerhaven, Allemagne, 135pp.

Ivanovich M., 1992. Uranium series disequilibrium: Applications to earth, marine and environmental sciences (2nd edition), Cladendon Press, Oxford.

Jacquet S. H. M., Henjes J., Dehairs F., Worobiec A., Savoye N. and Cardinal D., 2007. Particulate Ba-barite and acantharians in the Southern Ocean during the European Iron Fertilization Experiment (EIFEX). J. Geophys. Res. 112, G04006. doi:10.1029/2006JG000394.

Jeandel C., Peucker Ehrenbrink B., Jones M., Pearce C., Oelkers E., Godderis Y., Lacan F., Aumont O., and Arsouze T. 2011. Ocean margins: the missing term for oceanic element budgets ? EOS, 92, 217–219

Kadko, D., Olson, D., 1996. Be-7 as a tracer of surface water subduction and mixed layer history. Deep Sea Res. I 43, 89–116.

Kadko D., Johns W., 2011. Inferring upwelling rates in the equatorial Atlantic using ^{7}Be measurements in the upper ocean. Deep-Sea Research I 58, 647–657.

Kaufman, A., Trier, R.M., Broecker, W.S., Feely, H.W., 1973. Distribution of ^{228}Ra in the world ocean. Journal of geophys. Res. 78 (36), 8827-8848.

Key R.M., Stallard R.F., Moore W.S., Sarmiento J.L., 1985. Distribution and flux of ^{226}Ra and ^{228}Ra in the Amazon river estuary, Journal of Geophysical Research 90, 6995-7004.

Köhler, M., Degering, D., Laubenstein, M., Quirin, P., Lampert, M.-O., Hult, M., Arnold, D., Neumaier, S., Reyss, J.-L., 2009. A new low-level g-ray spectrometry system for environmental radioactivity at the underground laboratory Felsenkeller, Applied Radiation and Isotopes 67, 736-740.

Krishnaswami, S., Cochran, J.K., 2008. Radioactivity in the Environment. In: U–Th Series Nuclides in Aquatic Systems, vol. 13. Elsevier, New York, 458 pp.

Ku T.-L. and Lin M.-C., 1976. ^{226}Ra distribution in the Antarctic Ocean. Earth Planet. Sci. Lett. 32, 236-248.

Ku T.-L., Huh C.-A. and Chen P.S., 1980. Meridional distribution of ^{226}Ra in the eastern Pacific along GEOSECS cruise tracks. Earth Planet. Sci. Lett. 49, 293-308.

Ku T.L., Luo S., 1994. New appraisal of radium-226 as a large scale oceanic mixing tracer, Journal of Geophysical Research 99, 10255-10273.

Kuehl S.A., Nittrouer C.A., DeMaster D.J., Curtin T.B., 1985. An overview of sediment accumulation on the Amazon continental shelf, Geo. Mar. Lett. 4, 207-210.

Lacan F., Jeandel C. 2005. Neodymium isotopes as a new tool for quantifying exchange fluxes at the continent-ocean interface. Earth and Planetary Sciences Letters, 232, 245-257, doi:10.1016/ j.epsl.2005.01.004

Lansard B., Sanial V., van Beek P., Souhaut M. and D'ovidio F., What do we learn from radium isotopes about natural iron fertilization off Crozet and Kerguelen Islands, Southern Ocean ?, 4th International Ra-Rn Workshop, June 3-8, 2012 Narragansett, USA.

Laubenstein, M., Hult, M., Gasparro, J., Arnold, D., Neumaier, S., Heusser, G., Köhler, M., Povinec, P., Reyss, J.-L., Schwaiger, M., Theodorsson, P., 2004. Underground measurements of radioactivity. Appl. Radiat. Isot. 61, 167–172.

Lea D.W., Boyle E.A., 1989. Barium content of benthic foraminifera controlled by bottom-water composition, Nature 338, 751-753.

Le Bars Y., Lyard F., Jeandel C., Dardengo L., 2009 . The AMANDES tidal model for the Amazon estuary and shelf. Ocean Modelling, doi : 10.1016/j.ocemod.2009.11.001

Lee Y.-W., Kim G., 2007. Linking groundwater-borne nutrients and dinoflagellate red-tide outbreaks in the southern sea of Korea using a Ra tracer, Estuarine, Coastal and Shelf Science 71, 309-317.

Legeleux, F., Reyss, J.-L., 1996. Ra-228/Ra-226 activity ratio in oceanic settling particles: implications regarding the use of barium as a proxy for paleo-productivity reconstruction. Deep Sea Res. 43 (11–12), 1857–1863.

Lévêque, P.C., Gros, J.-C., Maurin, C., Sévérac, J., Siméon, C., Viguier, C., 1972. Utilisation de la télédétection infrarouge et des mesures isotopiques - tritium et oxygène 18 – pour l'étude des résurgences d'eau douce le long du littoral aquitain, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, 274, 2841-2844.

Li Y.H., Ku T.L., Mathieu G.G. and Wolgemuth K., 1973. Barium in the Antarctic Ocean and implications regarding the marine Geochemistry of Ba and ^{226}Ra. Earth Planet. Sci. Lett. 19, 352-358.

Li, Y.-H., Feely, H.W., Toggweiler, J.R., 1980. ^{228}Ra and ^{228}Th concentrations GEOSECS Atlantic surface waters. Deep Sea Res. 27A, 545–555.

Mangini, A., Sonntag, C., 1977. ^{231}Pa dating of deep-sea cores via ^{227}Th counting, Earth and Planetary Science Letters 37, 251-256.

Martin J., Gordon M.R., Fitzwater S.E., 1990. Iron in Antarctic waters, Nature 345, 156-158.

Méjias M., J. Garcia-Orellana, J.L. Plata, M. Marina, E. Garcia-Solsona, B. Ballesteros, P. Masqué, J. Lopez, C. Frenandez-Arrojo, Methodology of hydrogeological characterization of deep carbonate aquifers as potential reservoirs of groundwater. Case of study: the Jurassic aquifer of El Maestrazgo (Castellon, Spain), Environ Geol (2008) 54:521-536.

Michaels A.F., 1988. Vertical distribution and abundance of Acantharia and their symbionts. Marine Biology 97, 559-569.

Michaels A.F., Caron D.A., Swanberg N.R., Howse F.A. and Michaels C., 1995. Planktonic sarcodines (Acantharia, Radiolaria, Foraminifera) in surface waters near Bermuda : abundance, biomass and vertical flux. Journal of Plankton Res. 17 (1), 131-163.

Milliman, J. D., and Meade, R. H., 1983, World-wide delivery of river sediment to the oceans, Geology: v. 91, 1-21.

Moore, W. S., 1986. Tracing the Amazon component of surface Atlantic water using ^{228}Ra, salinity and silica, Journal of Geophysical Research 91, 2574-2580.

Moore W.S., Dymond J., 1991. Fluxes of Ra-226 and barium in the Pacific Ocean : The importance of boundary processes. Earth Planet. Sci. Lett. 107, 55-68.

Moore, W. S., H. Astwood and C. Lindstrom, 1995. Radium isotopes in coastal waters on the Amazon shelf. Geochim. Cosmochim. Acta 59: 4285-4298.

Moore, W.S., Arnold, R., 1996. Measurement of ^{223}Ra and ^{224}Ra in coastal waters using a delayed coincidence counter. J. Geophys. Res. 101, 1321-1329.

Moore, W. S., 1996. Large groundwater inputs to coastal waters revealed by ^{226}Ra enrichments, *Nature* 380, 612-614.

Moore, W. S., 1997. The effects of groundwater input at the mouth of the Ganges-Brahmaputra Rivers on barium and radium fluxes to the Bay of Bengal. Earth and Planetary Science Letters 150, 141-150.

Moore, W.S., 1998. Application of ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{223}Ra, and ^{224}Ra in coastal waters to assessing coastal mixing rates and groundwater discharge to oceans. Earth Planet.Sci. 107(4), 343-349.

Moore, W. S., The subterranean estuary: a reaction zone of ground water and sea water, Marine Chemistry, 65, 111-126, 1999.

Moore, W.S., 2000a. Determining coastal mixing rates using radium isotopes. Continental Shelf Research, 1993-2007.

Moore, W.S., 2000b. Ages of continental shelf waters determined from ^{223}Ra and ^{224}Ra. J. Geophys. Res. 105, 22117–22122.

Moore, W.S., 2003. Sources and fluxes of submarine groundwater discharge delineated by radium isotopes, Biogeochemistry 66 (1-2): p. 75-93.

Moore, W.S., Krest, J., 2004. Distribution of ^{223}Ra and ^{224}Ra in the plumes of the Mis- sissippi and Atchafalaya rivers and the Gulf of Mexico. Mar. Chem. 86, 105–119.

Moore, W.S., 2007. Radon and radium isotopes as tracers of coastal mixing and submarine groundwater discharge. Water Environ. News 23, 14–23.

Moore, W.S., 2008. Fifteen years experience in measuring ^{223}Ra and ^{224}Ra by delayed coincidence counting. Marine Chem. 109, 188–197.

Moore W.C., Sarmiento J., Key R., 2008. Submarine groundwater discharge revealed by 228Ra distribution in the upper Atlantic Ocean, Nature Geosciences 1, 309-311.

Moore, W.S., de Oliveira, J., 2008. Determination of residence time and mixing processes of the Ubatuba, Brazil, inner shelf waters using natural Ra isotopes. Estuar. Coastal Shelf Sci. 76, 512–521.

Mulligan, A.E., Charette, M.A., 2006. Intercomparison of submarine groundwater discharge estimates from a sandy unconfined aquifer, Journal of Hydrology, 327, 411-425.

Muller-Karger, F.E., McClain, C.R., Richardson, P.L., 1988. The dispersal of the Amazon's water. Nature 333, 56–58.

Nittrouer C.A., DeMaster D.J., Figueiredo A.G., Rine J.M., 1991. AMASSEDS : an interdisciplinary investigation of a complex coastal environnement, Oceanograhy 3-7.

Nozaki, Y., 1984. Excess ^{227}Ac in deep ocean water. Nature, 310, 486-488.

Nozaki, Y., 1993. Actinium-227: a steady state tracer for the deep-sea basin-wide circulation and mixing studies, in Deep ocean circulation, physical and chemical aspects, T. Teramoto, Editor., Elsevier. p. 139-155.

Ollivier, P., Claude, C., Radakovitch, O., Hamelin, B., 2008. TIMS measurements of ^{226}Ra and ^{228}Ra in the Gulf of Lion, an attempt to quantify submarine groundwater discharge. Mar. Chem. 109, 337–354.

Park, Y.-H., Fuda, J.-L., Durand, I., Naveira Garabato, A.C., 2008. Internal tides and vertical mixing over the Kerguelen Plateau, Deep-Sea Res. 55, 582–593.

Paytan A., Moore W.S. and Kastner M. (1996) Sedimentation rate as determined by ^{226}Ra activity in marine barite. Geochim. Cosmochim. Acta 60 (22), 4313-4319.

Peterson R.N., Burnett W.C., Taniguchi M., Chen J., Santos I.R., Misra S., 2008. Determination of transport rates in the Yellow River-Bohai Sea mixing zone via natural geochimal tracers, Continental Shelf Research 28, 2700-2707.

Pollard R., Sanders R., Lucas M., Statham P., 2007. The Crozet Natural Iron Bloom and Export Experiment (CROZEX), Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography 54, 1905–1914

Rama, Moore, W.S., 1996. Using the radium quartet for evaluating groundwater input and water exchange in salt marshes. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 4645–4652.

Rhein M. and Schlitzer R., 1988. Radium-226 and barium sources in the deep East Atlantic, Deep-Sea Res. 35 (9), 1499-1510.

Reid, D.F., 1979. Radium, thorium, actinium extraction from seawater using an improved manganèse-oxide-coated fiber. Earth and Planetary Science Letters 43, 223-226.

Reyss, J.-L., Schmidt, S., Legeleux, F., Bonte, P., 1995. Large, low background well- type detectors for measurements of environmental radioactivity. Nucl. Inst. Meth. A 357, 391–397.

Rihs, S., Condomines, M., 2002. An improved method for Ra isotope (^{226}Ra; ^{228}Ra, ^{224}Ra) measurements by gamma spectrometry in natural waters: application to CO2-rich thermal waters from the French Massif Central. Chem. Geol. 182, 409–421.

Rutgers van der Loeff, M.M., 1994. ^{228}Ra and ^{228}Th in the Weddell Sea. In: Johannessen, O.M., Muench, R.D., Over- land, J.E. (Eds.), The Polar Oceans and their Role in Shaping the Global Environment: The Nansen Centennial Volume— Geophysical Monograph, vol. 85. American Geophysical Union, Washington, DC, USA, pp. 177–186.

Rutgers van der Loeff, M.M., Key, R.M., Scholten, J., Bauch, D., Michel, A., 1995. ^{228}Ra as a tracer for shelf water in the Arctic Ocean. Deep Sea Res. 42 (6), 1533–1553.

Santschi P.H., Guo L., Walsh I.D., Quigley M.S., Baskaran M., 1999. Boundary exchange and scavenging of radionuclides in continental margin waters of the Middle Atlantic Bight: implications for organic carbon fluxes, Cont. Shelf Res. 19, 609– 636.

Sarmiento, J.L., Rooth, C.G.H., Broecker, W.S., 1982. Radium 228 as a tracer of basin wide processes in the abyssal ocean, journal of Geophys. Res. 87, 9694-9698.

Shaban, A., Khawlie, M., Abdallah, C., Ghaleb, F., 2005. Geologic controls of submarine groundwater discharge : application of remote sensing to north Libanon, *Environ. Geol.* 47, 512-522.

Shaw, T.J., Moore, W.S., 2002. Analysis of ^{227}Ac in seawater by delayed coincidence counting. Marine Chemistry 78, 197-203.

Schmidt S., Reyss J.-L., 1996. Radium as internal tracer of Mediterranean Outflow Water, Journal of Geophysical Research 101, 3589-3596.

Schmidt S. and Cochran J.K., 2010. Radium and radium-daughter nuclides in carbonates: a brief overview of strategies for determining chronologies, Journal of Environmental Radioactivity 101, 530–537.

Somot, S., Sevault, F., Déqué, M., Crépon, M., 2008. 21st century climate change scenario for the Mediterranean using a coupled Atmosphere-Ocean regional Climate Model. *Global and Planetary Change* (in press, available on-line), http://dx.doi.org/10.1016/j.gloplacha.2007.10.003

Staubwasser M., Henderson G.M., Berkman P.A. and Hall B.L., 2004. Ba, Ra, Th, and U in marine mollusc shells and the potential of 226Ra/Ba dating of Holocene marine carbonate shells. Geochim. Cosmochim. Acta. 68 (1), 89-100.

Stieglitz T., 2005. Submarine groundwater discharge into the near-shore zone of the Great Barrier Reef, Australia, Marien Pollution Bulletin 51, 51-59.

Stroobants N., Dehairs F., Goeyens L., Vanderheijden N. and van Grieken R., 1991. Barite formation in the Southern Ocean water column. Mar. Chem. 35, 411-421.

Swarzenski, P.W., 2007. U/Th series radionuclides as coastal groundwater tracers. Chem. Rev. 107, 663–674.

van Beek P, Reyss J-L, 2001. ^{226}Ra in marine barite : new constraints on supported ^{226}Ra, Earth & Planetary Science Letters 187, 147-161.

van Beek P, Reyss J-L, Gersonde R, Paterne M, Rutgers van der Loeff M, Kuhn G, 2002. ^{226}Ra in barite : Absolute dating of Holocene Southern Ocean sediments and reconstruction of sea-surface reservoir ages, Geology 30 (8), 731-734.

van Beek P., Reyss J-L., DeMaster D., Paterne M., 2004. ^{226}Ra-in marine barite : Relationship with carbonate dissolution and sediment focusing in the equatorial Pacific, Deep-Sea Research I 51, 235-261.

van Beek P., François R., Conte M., Reyss J.-L., Souhaut M., Charette M., 2007. $^{228}Ra_{ex}/^{226}Ra_{ex}$ and $^{226}Ra_{ex}$/Ba ratios to track barite formation and transport in the water column, Geochimica Cosmochimica Acta 71, 71-86.

van Beek P., Bourquin M., Reyss J-L., Souhaut M., M. Charette, Jeandel C., 2008. Radium isotopes to investigate the water mass pathways on the Kerguelen plateau, Southern Ocean, Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography, 55, 622-637.

van Beek P., Sternberg E., Reyss J.-L., Souhaut M., Robin, E., Jeandel C., 2009. ^{228}Ra/^{226}Ra and ^{226}Ra/Ba ratios in the Western Mediterranean Sea: Barite formation and transport in the water column, Geochimica Cosmochimica Acta 73, 4720–4737.

van Beek P., Souhaut M., Reyss J-L., 2010. Measuring the radium quartet (^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{224}Ra, ^{223}Ra) in water samples using gamma spectrometry, Journal of Environmental Radioactivity, 101, 521–529.

van Beek P., Souhaut M., Lansard B., Bourquin M., Reyss J-L., Jean P., von Ballmoos P., LAFARA : A new underground laboratory in the French Pyrénées for low-background gamma spectrometry, Journal of Environmental Radioactivity, in press.

van Beek P., François R., Honda M., Honjo S., Reyss J.-L., Charette M., New insight on the ^{226}Ra - Ba relationship in the ocean, en preparation.

Venchiarutti, C., Jeandel, C., Roy-Barman, M., 2008. Particle dynamics study in the wake of Kerguelen Island using thorium isotopes, Deep-Sea Res. I, 55, 1343–1363, 2008.

Venchiarutti C., Roy-Barman M., Freydier R., van Beek P., Souhaut M., Jeandel C., 2011. Influence of intense scavenging on Pa-Th fractionation in the wake of Kerguelen Island (Southern Ocean), Biogeosciences 8, 3187–3201.

Wagener, T., Guieu, C., Losno, R., Bonnet, S., Mahowald, N., 2008. Revisiting atmospheric dust export to the Southern Hemisphere Ocean: Biogeochemical implications. Global Biogeochemical Cycles 22 doi:10.1029/2007GB002984.

Wolgemuth K. and Broecker W.S., 1970. Barium in sea water. Earth Planet. Sci. Lett. 8, 372-378.

Zhang, Y., Lacan, F., Jeandel, C., 2008. Dissolved rare earth elements tracing lithogenic inputs over the Kerguelen Plateau (Southern Ocean). Deep-Sea Research II 55 (5-7), 638-652.

ANNEXES

PROJETS DEPOSES/ PARTICIPATION AUX PROJETS/ PROJETS FINANCES :

1) Plate-forme de mesure des faibles radioactivités LAFARA :

= Acquisition d'équipements pour le laboratoire souterrain de Ferrières (2 spectromètres gamma entièrement équipés, systèmes de remplissage automatique d'échantillons, webcam, électronique, détecteur de radon, réservoirs pressurisés de 250 L, pilotage à distance des instruments et équipements etc…).

● ***Financements acquis sur appels d'offres (projets déposés en tant que PI) :***

- BQR OMP 2012 …….. Financé, 11 200 €
- LEGOS, Appel d'Offre Interne 2011…….. Financé, 13 034 €
- LEGOS, Appel d'Offre Interne 2010 ……. Financé, 8 000 €
- Université Paul Sabatier, Appel d'Offre du Conseil Scientifique 2008 ……. Financé, 26 532 €
- LEGOS Appel d'Offre interne 2008 …….. Financé, 15 000 €
- LEGOS Appel d'Offre interne 2007 …….. Financé, 11 000 €
- IRD 2007-2008 ……... Financé, 20 000 €
- BQR OMP 2007 ……. Financé, 13 290 €
- BQR UPS 2006 ……... Financé, 10 000 €
- Appel à Projet Régional recherche et Transfert de Technologies 2009 ……. Non financé, 91 k€
- AO INSU Mi-lourd, 2007 ……..…… Non financé, 118 k€
- AO INSU Mi-lourd, 2008 ……..…… Non financé, 58 k€

● ***Financements acquis sur appels d'offres (projets déposés en tant que partenaire du projet) :***

- FEDER, 2009 (PI : B. Dupré) ……...……. Financé, 118 k€
- CPER (PI : B. Dupré) ……. Financé

+ Contributions annuelles obtenues du LEGOS, GET au fonctionnement (4 000 € par laboratoire)

2) Projets scientifiques :

● ***Financements acquis ou demandés sur appels d'offres (projets déposés en tant que PI) :***

- BQR OMP 2012 ……. Financé, 11 200 €
- BQR OMP 2010 ……. Financé, 13 080 €
- BARNIC (INSU) …… Financé, 5 000 €
- BQR OMP 2006 ……..…… Financé, 10 000 €
- TOSCA (CNES) 2008…….. Non financé, 90 k€
- ALLIANCE (EGIDE) …… Financé, 2 ans
  Collaboration entre LEGOS et Université d'Edimbourg (Walter Geibert/ Pieter van Beek)
- PROCOPE (EGIDE) …….. Non financé
  Collaboration entre LEGOS et AWI, Bremerhaven (Walter Geibert/ Pieter van Beek)
- PROCOPE (EGIDE) …….. Non financé
  Collaboration entre LEGOS et AWI, Bremerhaven (Walter Geibert/ Pieter van Beek)
- CNRS-FAPESP …….……. Non financé
  Collaboration franco-brésilienne dans le cadre du projet AMANDES

● ***Financements acquis sur appels d'offres (projets déposés en tant que partenaire du projet) :***

1. Projets impliquant l'équipe de Géochimie Marine du LEGOS :

- KEOPS, ANR+INSU 2005 (PI : Stéphane Blain)……...…….. Financé
- AMANDES, ANR 2006 (PI : Catherine Jeandel, Patrick Seyler)…….. Financé
- GEOCAL, INSU (PI : François Lacan) …….. Financé
- KEOPS 2, ANR (PI : Stéphane Blain) …… Financé
- SOLWARA, ANR, INSU (PIs : Sophie Cravatte, Alexandre Ganachaud) ... Financé

2. Implication individuelle :

- FLUKER, INSU (PI : Stéphane Blain) ……..…….. Financé
- TARDHOL, INSU (PI : Xavier Crosta) ……... Financé
- GeoMether, 2011, TOSCA, CNES (PI : Pascal Allemand) …….. Financé, 20 000 €
- CYMENT, 2009, RTRA (PI : Anny Cazenave) …..…… Financé, 20 000 €
- CARMEN, FP7 UE 2008 et 2009 (PI : Bruno Hamelin) …….……. Non financé
- VULNERABILITE, ANR 2008 (PI : Laurent Dezileau)…… Non financé
- INTEMPERIES, ANR JC 2009 (PI : Laurent Dezileau)……...…… Non financé
- CLION 2010, RTRA (PI : Catherine Jeandel) ……..…… Non financé
- TALISKER 2010 et 2011 (PI : Damien Guillaume) ……. Non financé
- DEWEX, ANR (PIs : Pascal Conan, Xavier Durrieu de Madron) …… Soumis

CURRICULUM VITAE SYNTHETIQUE

Pieter van Beek, 37 ans, Maître de Conférences (4ème éch.) à l'Université de Toulouse

Docteur en Océanologie, Météorologie et Environnement (*Spécialité : Géochimie Marine*)
Diplômé de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (2001)
Formations postdoctorales :
Woods Hole Oceanographic Institution, USA (Bourse Lavoisier)
Université d'Edimbourg, Royaume-Uni (Bourse Marie Curie)

Chercheur au Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (LEGOS)

Enseignement *(207 h équiv. TD / an en moyenne depuis 2003)*

Université Paul Sabatier de Toulouse (Licence 1 au Master 2R/ Master 2PRO)
Institut National Polytechnique de Toulouse (Classe Préparatoire Polytechnique)
Université d'Abomey-Calavi, Cotonou, Bénin (25h/ an, hors service UPS, depuis 2007)

Thèmes de Recherche

Utilisation des isotopes radioactifs naturels pour étudier et chronométrer la circulation océanique ; tracer le transport des éléments chimiques apportés à l'océan au niveau de l'interface continent-océan ; tracer et quantifier les échanges côte-large ; étudier la dynamique des particules qui chutent dans la colonne d'eau océanique ; quantifier le mélange vertical et horizontal ; étudier les décharges d'eau souterraine en mer ; dater les sédiments marins et lacustres.

Responsabilités de Recherche

Responsable du LAboratoire souterrain de mesure des FAibles RAdioactivités LAFARA
(Plate-forme d'analyses géochimiques de l'OMP / Réseau européen de laboratoires souterrains CELLAR)
235 k€ soulevés à ce jour (BQR UPS, BQR OMP, AO Conseil Scientifique de UPS, AO LEGOS, IRD, FEDER)

Personne Compétente en Radioprotection (Formation à l'INSTN, Saclay)

Responsable de la conception et de la construction des laboratoires « Radioactivité », CPER OMP

Responsabilités d'Enseignement

Responsable de modules en Licence 1, Master 1, Master 2 Pro
Coordinateur de la Licence 1, option Sciences de la Terre
Co-organisateur du stage d'océanographie de Banyuls-sur-Mer (Master 1 AOC)

Publications et Communications

17 articles scientifiques publiés dans des revues internationales de rang A
(9 en premier auteur ; 8 en co-auteur)

Geology, Geochimica Cosmochimica Acta, Nature, Earth and Planetary Science Letters, Marine Chemistry, Deep-Sea Research Part I, Progress in Oceanography, Marine Geology, Journal of Environmental Radioactivity, Biogeosciences, Geostandards and Geoanalytical Research.

7 séminaires invités
12 Communications *orales* en conférences (en premier auteur)
14 Présentations de *posters* en conférences (6 en premier auteur, 8 en co-auteur)

Diffusion des connaissances : conférences grand public, écoles, hôpitaux etc…
Membre du CA de l'Association « Les Etoiles Brillent pour Tous »

Missions océanographiques

12 campagnes sur des bateaux français et étrangers (263 jours en mer)
Antarctique, Iles Kerguelen, Bermudes, Hawaii, Indonésie, Nord Pacifique, Méditerranée, Océan Atlantique

Encadrement d'étudiants

1 Thèse ; 4 Master-2 Recherche ; 9 Master-1 ; 2 Licence-1

Reviews

Geology (1); Geochimica et Cosmochimica Acta (2); Deep-Sea Research (1); Nuclear Instruments & Methods in Physics Research (1); Geophysical Research Letters (1); Global Biogeochemical Cycles (1); Continental Shelf Research (1); Chemical Geology (1), NSF (1), ANR (1), INSU (1), SCOR (1).

CURRICULUM VITAE détaillé

Pieter van Beek, 37 ans, Maître de Conférences (4ème éch.) à l'Université de Toulouse
Marié, 2 enfants

I – PARCOURS UNIVERSITAIRE

1998-2001 Thèse de Doctorat au Laboratoire des Sciences de l'Environnement et du Climat (**LSCE**), **Gif-sur-Yvette** (Contrat Formation-Recherche du **Commissariat à l'Energie Atomique**)

Directeur de thèse : Jean-Louis Reyss (LSCE)

Jury : Alain Saliot (Président), Paul Tréguer (rapporteur), Augusto Mangini (rapporteur), Catherine Jeandel, Bruno Hamelin, Jean-Louis Reyss.

1997-1998 Service militaire : Marine Nationale, Groupe d'Etudes Atomiques (GEA), Cherbourg

1997 DEA Océanologie, Météorologie et Environnement, **Paris VI**, mention B

1996 Maîtrise d'Océanologie, Université de Luminy, **Marseille**, mention TB, major de promotion

II – PARCOURS PROFESSIONNEL (après le doctorat)

sept. 2003- Maître de Conférences à l'Université Paul Sabatier, Toulouse ; chercheur au **LEGOS**

2003 Formation postdoctorale à l'Université d'**Edimbourg**, Ecosse (**Bourse Marie Curie** de l'Union Européenne) ; superviseur : Raja Ganeshram

2002 Formation postdoctorale au Woods Hole Oceanographic Institution (**WHOI**), Woods Hole, USA (**Bourse Lavoisier** du Ministère des Affaires Etrangères) ; superviseur : Roger François

---

III – ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT (nature et niveaux des enseignements)

- **Université Paul Sabatier** de Toulouse (Licence 1 au Master 2R/ Master 2PRO)
- **Institut National Polytechnique** de Toulouse (Classe Préparatoire Polytechnique)
- Université d'Abomey-Calavi, **Cotonou**, Bénin (25h/ an, hors service UPS) depuis 2007

2003-04 :	193.7 heures équivalent TD	2005-06 :	192.6 h
2004-05 :	217.6 h	2006-07 :	213.6 h
2007-08 :	193.2 h	2008-09 :	215.8 h
2009-10 :	205.0 h	2010-11 :	230 h

Enseignements (2011-12) :

● **Master 2 Recherche :**

- Master 2R OASC (Océanographie, Atmosphère, Océan, Surfaces Continentales) : Option *Traceurs dans l'Océan*

- Master 2R d'Océanographie Physique Régionale de Cotonou (Bénin) : *Biogéochimie et Géochimie Marines* (2008-09 : 12 h ; 2009-10 : 25h ; 2010-11 : 25h, hors service UPS)

● **Master 2 Professionnel :**

- Master 2 Pro PCAO (Physico-Chimie de l'atmosphère et de l'Océan) : Module *Radioactivité dans l'environnement*/ Module *Océanographie*

● **Master 1 :**

- Master 1 AOC (Atmosphère, Océan, Continent) : Module *Processus Chimiques et Biologiques dans l'Océan* / Module *Chimie Marine* / Stage de terrain d'océanographie de Banyuls-sur-Mer

- Master 1 Enseignement SVT : Module *Géodynamique Globale*

● **Licence :**

- Licence 3 : Module *Géophysique Externe*/ Module d'Ouverture *Changement climatique*

- Licence 1 : Module *Géosciences* / Module *Sciences de la Terre (semestre 2)*

● CPP, INP : Module Géosciences (Océanographie/ Climatologie) depuis 4 ans

● **Responsable des modules d'enseignement** :

- Master 2 PRO : *Radioactivité dans l'Environnement*

- Master 1 AOC : *Processus Chimiques et Biologiques dans l'Océan*

- Master 1 AOC : Co-organisateur et co-responsable du *stage de terrain d'océanographie de Banyuls-sur-Mer*

- Master 1 Enseignement SVT : co-responsable du Module *Géodynamique Globale*

- Licence 3 Ouverture : *Changement Climatique*

- Licence 1 : *Sciences de la Terre (semestre 2)*

● **Coordinateur pour la Licence 1**, option Sciences de la Terre (2011-12)

Autres enseignements dispensés depuis 2003 (plus dispensés actuellement) :

● Master 1 :

M1 Sciences de la Terre : Module *Géodynamique Chimique* / Module *Océan et Climat*

● Licence :

L2 : Module *Outils Mathématiques*/ Module *Statistiques*

L1 : Module *Cycles Externes*

● **Responsable de la Licence 1**, option Sciences de la Terre (année 2010-11)

IV - ACTIVITES DE RECHERCHE

17 articles scientifiques publiés dans des revues internationales de rang A

● **Citer les cinq publications les plus significatives :**

van Beek P., Sternberg E., Reyss J.-L., Souhaut M., Robin, E., Jeandel C., **2009**. $^{228}Ra/^{226}Ra$ and $^{226}Ra/Ba$ ratios in the Western Mediterranean Sea: Barite formation and transport in the water column, **Geochimica Cosmochimica Acta** 73, 4720–4737.

van Beek P., Bourquin M., Reyss J-L., Souhaut M., M. Charrette, Jeandel C., **2008**. Radium isotopes to investigate the water mass pathways on the Kerguelen plateau, Southern Ocean, **Deep-Sea Research Part II**-Topical Studies in Oceanography, 55, 622-637.

van Beek P., François R., Conte M., Reyss J.-L., Souhaut M., Charette M., **2007**. $^{228}Ra_{ex}/^{226}Ra_{ex}$ and $^{226}Ra_{ex}/Ba$ ratios to track barite formation and transport in the water column, **Geochimica Cosmochimica Acta** 71, 71-86.

van Beek P, Reyss J-L, Gersonde R, Paterne M, Rutgers van der Loeff M, Kuhn G, **2002**. ^{226}Ra in barite : Absolute dating of Holocene Southern Ocean sediments and reconstruction of sea-surface reservoir ages, **Geology** 30 (8), 731-734.

Bourquin M., **van Beek P**., Reyss J.L., Riotte J., Freydier R., **2011**. Determination of ^{226}Ra concentrations in seawater and suspended particles (NW Pacific) using MC-ICP-MS, **Marine Chemistry** 126, 132–138.

● **Titres et noms de toutes les autres :**

van Beek P, Reyss J-L, **2001**. ^{226}Ra in marine barite : new constraints on supported ^{226}Ra, **Earth & Planetary Science Letters** 187, 147-161.

Schmidt S, van Weering Tj.C.E., Reyss J-L, **van Beek P**, **2002**. Seasonal deposition and reworking at the sediment-water interface on the northwestern Iberian Margin, **Progress in Oceanography** 52, 331-348.

van Beek P, Reyss J-L, Bonte P, Schmidt S, **2003**. Sr/Ba in barite : a proxy of barite preservation in marine sediments ?, **Marine Geology** 199, 205-220.

Robin E, Rabouille C, Martinez G, Lefevre I, Reyss J-L, **van Beek P**, Jeandel C, **2003**. Direct bio-Ba determination using SEM/EDS-ACC system : implication for barite preservation in marine sediments, **Marine Chemistry** 82 (3-4), 289-306.

van Beek P., Reyss J-L., DeMaster D., Paterne M., **2004**. ^{226}Ra-in marine barite : Relationship with carbonate dissolution and sediment focusing in the equatorial Pacific, **Deep-Sea Research I** 51, 235-261.

Blain S., B. Quéguiner, L. Armand, S. Belviso, B. Bombled, L. Bopp, A. Bowie, C. Brunet, C. Brussaard, F. Carlotti, U. Christaki, A. Corbière, I. Durand, F. Ebersbach, J-L. Fuda, N. Garcia, L. Gerringa, B. Griffiths, C. Guigue, C. Guillerm, S. Jacquet, C. Jeandel, P. Laan, D. Lefèvre, C. Lo Monaco, A. Malits, J. Mosseri, I. Obernosterer, Y-H. Park, M. Picheral, P. Pondaven, T. Remenyi, V. Sandroni, G. Sarthou, N. Savoye, L. Scouarnec, M. Souhaut, D. Thuiller, K. Timmermans, T. Trull, J. Uitz, **P. van Beek**, M. Veldhuis, D. Vincent, E. Viollier, L. Vong, T. Wagener, **2007**. Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean, **Nature** 446, 1070 – 1074.

Bourquin M., **van Beek P**., Reyss J-L., Souhaut M., Charette M., Jeandel C., **2008**. Testing methods to separate radium from large volumes of seawater, **Marine Chemistry**, 109, 226-237.

van Beek P., Souhaut M., Reyss J-L., **2010**. Measuring the radium quartet (^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{224}Ra, ^{223}Ra) in water samples using gamma spectrometry, **Journal of Environmental Radioactivity,** 101, 521–529.

Jeandel C., Venchiarutti C., Bourquin M., Pradoux C. Lacan F., **van Beek P**., Riotte, J., **2011.** Single Column Sequential Extraction of Ra, Nd, Th, Pa and U from a Natural Sample, **Geostandards and Geoanalytical Research**, doi: 10.1111/j.1751-908X.2010.00087.x

Venchiarutti C., Roy-Barman M., Freydier R., van Beek P., Souhaut M., Jeandel **C., 2011.** Influence of intense scavenging on Pa-Th fractionation in the wake of Kerguelen Island (Southern Ocean), Biogeosciences **8, 3187–3201.**

van Beek P., Souhaut M., Lansard B., Bourquin M., Reyss J-L., Jean P., von Ballmoos P., LAFARA : A new underground laboratory in the French Pyrénées for low-background gamma spectrometry, **Journal of Environmental Radioactivity**, **in press.**

Evrard O., **van Beek P**., Gateuille D., Pont V., Lefèvre I., Lansard B., P. Bonté, Evidence of the radioactive fallout in France due to the Fukushima nuclear accident, **Journal of Environmental Radioactivity,** Volume Spécial sur Fukushima, **in press**.

Annett A., Henley S., **van Beek P**., Souhaut S., Ganeshram R., Venables H.J., Meredith M.P., Geibert W., Use of radium isotopes to estimate mixing rates and trace sediment inputs to surface waters in northern Marguerite Bay (Antarctic Peninsula), **submitted to Antarctic Science**.

En préparation :

van Beek P., François R., Honda M., Honjo S., Reyss J.-L., Charette M., New insight on the ^{226}Ra - Ba relationship in the ocean.

Cockenpot S., **van Beek P**., Venchiarutti C., Geibert W., Actinium-227 on the Kerguelen Plateau (Southern Ocean).

van Beek P. et al. The radium quartet in the plume of the Amazon river.

van Beek P., François R., Honda M., Honjo S., Reyss J.-L., Charette M., Dissolved and particulate ^{226}Ra, ^{228}Ra and Ba in the NW Pacific.

Conférences, séminaires et communications orales

● **Séminaires invités :** 7

The use of radium isotopes for coastal and open-ocean studies, **Université d'Edimbourg,** Ecosse, 15 **Décembre 2009**.

The use of radium isotopes for coastal and open-ocean studies, **Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA)**, Monaco, 29 **Septembre 2009**.

La spectrométrie gamma au service des océanographes, Centre d'Etude Spatiale des Rayonnements (CESR), Observatoire Midi Pyrénées, **Toulouse**, France, **Fév. 2007.**

La barytine ($BaSO_4$) marine : un petit cristal bien utile aux océanographes et paléocéanographes, LEGOS, **Toulouse**, **janv. 2003.**

^{226}Ra in marine barite : dating of Holocene sediments and paleoceanographic implications, **Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI)**, USA, **avril 2002.**

^{226}Ra in marine barite : a new tool for dating Holocene sediments, **Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI)**, USA, **déc. 2000.**

^{226}Ra in marine barite : a new tool for dating Holocene sediments, **Alfred Wegener Institute (AWI)**, Bremerhaven, Allemagne, **sept. 2000.**

● **Communications *orales* en conférences (en premier auteur) :** 12

van Beek P., Souhaut M., Bourquin M., Reyss JL., Study of the Ocean at the Underground Laboratory of Ferrières, French Pyrénées, **CELLAR meeting**, **Dresden,** Germany, **14-15 October 2010**.

van Beek P., Souhaut M., De Oliveira J., Jeandel C., Seyler P., 2010. The radium quartet in the plume of the Amazon river, **Conference on "Radon and Radium", Jerusalem 14-19 March 2010**.

van Beek P., Bourquin M., Souhaut M., Reyss J-L., Jean P., von Ballmoos P., Use of radium isotopes for oceanographic studies, **CELLAR Meeting** (Collaboration of European Low-Level Underground Laboratories), **Bucharest and Slanic-Prahova, Romania,** 23-25 June **2008**.

van Beek P., Reyss J-L., Souhaut M., Measurement of the radium quartet using gamma spectrometry, Workshop on the Measurement and Application of **Radium and Radon Isotopes** in Environmental **Sciences**, Chair : Willard Moore, **Venice**, Italy, 7-11 April **2008**.

van Beek P., Jeandel. C., **2008**. Présentation du programme Geotraces, **réunion du GIS Europôle-Mer**, IUEM, **Brest**.

van Beek P., Reyss J-L., Charette M., Souhaut M., Sternberg E., Jeandel C., Radium isotopes in seawater, suspended and sinking particles, **Workshop on the Measurement and Application of Radium and Radon Isotopes in Environmental Sciences**, 2-6 October **2006** (Chair: Willard S. Moore), **AIEA Monaco**.

van Beek P., Les isotopes du radium, Traceurs de masses d'eau et de particules marines. Présentation devant le comité d'évaluation du LEGOS (Quadriennal 2000-2005), **Toulouse 2005**.

van Beek P., Francois R., Conte M., Reyss J.-L., Honjo S., Charette M. ^{228}Ra/^{226}Ra activity ratio in suspended matter to track barite formation and transport in the water column, **Ocean Sciences Meeting, Portland**, Etats-Unis, **2004**.

van Beek P, Reyss J-L, Gersonde R, Paterne M., Rutgers van der Loeff M & Kuhn G, ^{226}Ra in barite : dating of Holocene marine sediments. **American Geophysical Union (Fall meeting), San Francisco**, Etats-Unis, **déc. 2001.**

van Beek P, Reyss J-L, ^{226}Ra in marine barite : a new tool for dating Holocene sediments. 25ème **Assemblée Générale de Géophysique (EGS), Nice**, France, **2000.**

van Beek P, Reyss J-L, Utilisation du ^{226}Ra de la barytine pour dater les sédiments marins de la période holocène. 4èmes journées de Paléocéanographie, **Lille**, France, **2000.**

van Beek P, Reyss J-L, Utilisation du ^{226}Ra de la barytine pour mesurer les vitesses de sédimentation océaniques. XVIIème Réunion des Sciences de la Terre, **Brest**, France, **1998.**

● **<u>Communications *orales* en conférences (en co-auteur) :</u>** 12

Hsieh Y.A., Geibert W., **van Beek P**., Henderson, G.M., Separating the sources of ^{228}Ra to the open ocean with ^{223,224,226,228}Ra measurements in Loch Etive and the South East Atlantic, **Goldschmidt Conference**, **Prague August 2011**.

Charette M., **van Beek P**., The Role of Ocean Mixing in Southern Ocean Iron-fueled Phytoplankton Blooms: Insight from Radium Isotopes, **Workshop** on Modeling and Synthesis of Southern Ocean Natural Iron Fertilization, **Woods Hole**, 27-29 **June 2011**.

Charette M., **van Beek P**., The Role of Ocean Mixing in Southern Ocean Iron-fueled Phytoplankton Blooms: Insight from Radium Isotopes, **Liege Colloquium 2011** - Tracers of physical and biogeochemical processes, past changes and ongoing anthropogenic impacts, June 2011.

Jeandel C, Pradoux C., Zhang Y., **van Beek P**., Lacan F., Land-to-ocean processes on and along the Kerguelen plateau traced by the REE concentrations and Nd isotopic composition, **Liege Colloquium** 2011, Tracers of physical and biogeochemical processes, past changes and ongoing anthropogenic impacts, June **2011**.

Stieglitz T., **van Beek P**., Souhaut M., Jullien S., Cockenpot S., Multi-tracer reconnaissance of SGD along the French Mediterranean coast, **Conference on "Radon and Radium", Jerusalem 14-19 March 2010**.

Kouraev A. V., Cazenave A., Mognard N.M., Crétaux J-F., Biancamaria S., Rémy F., Legrésy B., **van Beek P**., Zakharova E., Polikarpov I. G., Al-Yamani F., Kolmakova M.V., Bazanov V.A., Skugarev A.A., Berezin A.E., Zemtsov V.A., Kirpotin S.N., From wet to arid zones : continental hydrology from satellite multi sensor data and *in situ* observation, **Bergen 2010**.

Jeandel C., Bourquin M., Bowie A., Bucciarelli E., Chever F., Dehairs F., Jacquet S., Lacan F., Sarthou G., **van Beek P**., Venchiarutti C., Zhang Y. and S. Blain. A multiproxy approach to constrain the origin of the natural fertilisation on the Kerguelen plateau. **Goldschmidt Conference**, Cologne. August **2007**.

Reyss JL, Moulin J, **van Beek P**., Souhaut M., Méthodes de mesure des quatre isotopes naturels du radium dans les eaux côtières, Workshop sur les techniques analytiques, nucléaires et conventionnelles et leurs applications, Rabat, **Maroc**, **8-9 déc 2006**

Sternberg E., Jeandel C., Robin E., Souhaut M., Reyss J.-L., **van Beek P**. Profiles of Particulate Barium in the Mediterranean Sea Coupled to Radium, Strontium and calcium Measurements, **EGU Vienna 2005.**

Sternberg E, Jeandel C, Robin E, Souhaut M, Reyss J-L, **van Beek P**, Profiles of dissolved and particulate barium in the Mediterranean Sea coupled to radium, strontium and calcium measurements, **Ocean Sciences Meeting, Portland**, USA, **2004**

Robin E, Jeandel C., Sternberg E, Souhaut M, Reyss J-L, **van Beek P**, Profiles of Ba, Sr and Sr/Ba ratio of suspended barite from the Mediterranean Sea determined using SEM/EDS-ACC technique, **Ocean Sciences Meeting, Portland**, USA, **2004**

Viollier E, Voitel L, Rabouille C, Robin E, Monnin C, Reyss J-L, **van Beek P**, Jeandel C, Kinetic study of bio-barite preservation in deep-sea sediments, **Ocean Sciences Meeting, Portland**, USA, **2004**

● **Présentation de *posters* en conférences (premier auteur) :** 6

van Beek P., Reyss J-L., Sternberg E., Souhaut M., Robin E., Jeandel C. Radium isotopes in seawater, suspended and sinking particles collected at DYFAMED station, First Mediterranean-**HyMeX** Workshop, Centre International de Conférences de Météo-France, Toulouse, France, **9-11 Janvier 2007.**

van Beek P., François R., Conte M., Reyss J.-L., Bacon M., Charette M, ^{228}Ra/^{226}Ra activity ratio in suspended matter to track barite formation and transport in the water column. **Oceans Open Science conference**, Paris, France, janv. **2003.**

van Beek P., Reyss J-L, Gersonde R, Paterne M., Rutgers van der Loeff M, Kuhn G, ^{226}Ra in barite : dating of Holocene marine sediments. **American Geophysical Union** (Fall Meeting), San Francisco, Etats-Unis, **déc. 2001** (*Outstanding Student Paper Award*).

van Beek P, Reyss J-L & Rutgers van der Loeff M, ^{226}Ra in marine barite : a new tool for dating Holocene sediments. Symposium Océan Austral-**JGOFS**, Brest, France, **2000.**

van Beek P, Reyss J-L, ^{226}Ra in marine barite : Timing of the LGM to Holocene $CaCO_3$ dissolution increase in the central equatorial Pacific. Conférence **ESF** 'Polar Regions and Quaternary Climate', Giens, France, **1999.**

van Beek P, Reyss J-L, Sedimentation rates as determined with Radium-226 incorporated in marine barite. 24ème Assemblée Générale de Géophysique (**EGS**), La Haye, Pays-Bas, **1999.**

● **Présentation de *posters* en conférences (en co-auteur) :** 8

Rousseau T., Jeandel C., Chmeleff J., Boaventura G.R., Seyler P., van Beek P., Souhaut M., Nd isotopes in the western equatorial Atlantic water masses: Amazon River and margin contributions (AMANDES program), Ocean Sciences Meeting Salt Lake City, février 2012.

Bourquin M., **van Beek P**., Reyss J.-L., Souhaut M., Jacquet S., Dehairs F., Charette M., Jeandel C. ^{226}Ra activities and ^{226}Ra/Ba ratios on the Kerguelen Plateau, Southern Ocean (KEOPS project), Int. **Goldschmidt** Conf. Köln, Aug. **2007**.

Pradoux C., Jeandel C., Venchiarutti C., Lacan F., Bourquin M., **van Beek P**., Riotte J. 2007. Extracting sequentially Ra, Nd, Pa, Th and U from a unique natural sample, on the same column. **Goldschmidt** Conference, Cologne. August **2007**.

Bourquin M., **van Beek P**., Reyss J-L. , Souhaut M. , M. Charette, Jeandel C., Radium isotopes to investigate the water mass pathways on the Kerguelen plateau (KEOPS project), **AGU** Fall Meeting, San Francisco décembre **2006**.

Venchiarutti C., Jeandel C., Roy-Barman M., Pradoux C., **van Beek P**., Souhaut M., Lacan F. ^{230}Th and ^{231}Pa: tracers of water masses and export fluxes in the wake of Kerguelen. Eos Trans. **AGU**, 87(36), Ocean Sci. Meet. Suppl., Abstract OS35M-05. Feb. **2006**.

Venchiarutti C., Jeandel C., Roy-Barman M., Pradoux C., **van Beek P**., Souhaut M. ^{230}Th and ^{231}Pa: tracers of water masses and export fluxes in the wake of Kerguelen**, ASLO meeting**, Hawai, feb **2006**.

Cazala C, Reyss J-L and **van Beek P**, Improvement of very weak radioactivity measurements using a huge, low background, well-type germanium detector settled in the underground laboratory of Modane, **Monaco 2002**.

Viollier E, Voitel L, Rabouille C, Robin E, Monnin C, Reyss J-L, **van Beek P**, Jeandel C, Kinetic study of bio-barite preservation in deep-sea sediments, **Goldschmidt** Conference, Davos, Switzerland, **2002**.

V – ACTIVITES D'ENCADREMENT

● **Thèse :**

- Michael Bourquin, bourse MENRT (2006-), « Etude de la fertilisation naturelle en fer au large des îles Kerguelen (Océan Austral) par les isotopes du radium » (thèse interrompue pour arrêt maladie ; reprise et fin en 2012) ; 5 publications de rang A

● **Master 2 R** (5 mois d'encadrement) **:**

- Virginie Sanial, M2 OASC Toulouse (2012), « Contribution des isotopes du radium au traçage des masses d'eau océaniques et à l'estimation de l'âge des eaux au large des Kerguelen ».

- Sabine Cockenpot, M2 OASC Toulouse (2010), « Mesure de l'^{227}Ac sur le Plateau de Kerguelen ».

- Michael Bourquin, M2 OASC Toulouse (2006), « Contribution des isotopes du radium au traçage des masses d'eau océaniques et du flux de particules au niveau du plateau de Kerguelen ».

- Julian Thévenet, M2 Océanologie Marseille (2005), « Mesure des isotopes du radium dans l'eau de mer et les particules marines prélevées au cours de la campagne KEOPS (Plateau des Kerguelen) ».

● **Master 1** (1 à 2 mois d'encadrement) **:**

- Swen Jullien, **Sabine Cockenpot**, M1 AOC (2009), « Utilisation du radium pour la quantification des flux d'eau souterraine dans les lagunes de Méditerranée : Etude de la lagune de La Palme ».

- Ronan Tilly, **Lionel Bouché**, M1 ST Toulouse (2009), « Utilisation des quatre isotopes naturels du radium pour quantifier des flux d'eaux souterraines déversées dans l'étang de Salses-Leucate ».

- Simon Lacassagne, **Elfie Legay**, **Shengyu Zhang**, M1 AOC (2008), « Détection des résurgences d'eau souterraines en mer par les images satellitaires en infra-rouge thermique », stage co-encadré avec E.Berthier et A. Kouraev.

- **Mathieu Siguier**, M1 ST Toulouse (2006), «Datation d'une carotte de sédiment marin prélevée au large de la Terre Adélie par le radium-226 de la barytine ».

- **Louis Béranger**, M1 ST Toulouse (2005), «Datation d'une carotte de sédiment marin prélevée au large de la Terre Adélie par le radium-226 de la barytine ».

● **Licence 1** (1 mois d'encadrement) :

- **Lucas Poidvin**, Licence 1 ST Toulouse (2006), «Datation d'une carotte de sédiment marin prélevée au large de la Terre Adélie par le radium-226 de la barytine ».

● **CPP, Institut National Polytechnique** (1 mois d'encadrement) :

- **Maitena Labourdette** (2010), « Mesure des ultras-faibles radioactivités ».

VI - Missions océanographiques (263 jours en mer)

● **2011 (oct.-nov.)**, 53 jours sur le RV ***Marion Dufresne*** ; échantillonnage d'eau de mer au large des Kerguelen (projet **KEOPS 2**).

● **2010**, 13 jours sur le RV ***Marion Dufresne*** ; échantillonnage d'eau de mer au large de l'Indonésie (projet **INDOMIX**) : étude du mélange dans l'océan par les isotopes du radium (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra, ^{228}Ra) et l'^{227}Ac.

● **2008**, 10 jours sur l'***Antea*** ; échantillonnage d'eau de mer au large de l'Amazone (projet **AMANDES**), chef de mission : Analyse des isotopes du radium (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra, ^{228}Ra) et de l'^{227}Ac.

● **2007**, 12 jours sur l'***Antea*** ; échantillonnage d'eau de mer au large de l'Amazone (projet **AMANDES**) ; Analyse des isotopes du radium (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra, ^{228}Ra) et de l'^{227}Ac.

● **2006**, 1 jour sur le RV ***Minibex*** (COMEX); échantillonnage d'eau de mer dans le Golfe of Lion : analyses des isotopes du radium (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra, ^{228}Ra) : exercice d'intercalibration CEREGE/ LSCE/LEGOS.

● **2005**, 42 jours sur le RV ***Marion Dufresne*** ; projet **KEOPS** (PROOF INSU) ; échantillonnage d'eau de mer, de matières en suspension par pompage *in situ* : Etude des mécanismes de fertilisation en fer au large des îles Kerguelen ; Analyse des isotopes du radium (^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra, ^{228}Ra) et de l'^{227}Ac.

● **2003**, 2 jours sur le ***Théthys II*** comme chef de mission (Station Dyfamed, Mer Méditerranée, projet **BARMED**) ; échantillonnage d'eau de mer, de matières en suspension par pompage *in situ.*

● **2002**, 30 jours sur le R.V. ***Mirai*** (projet **J-PAC**, nord-ouest Pacifique, Alaska-Japon), échantillonnage d'eau de mer, de matières en suspension par pompage *in situ*, déploiement de moorings**.**

● **2002**, 5 jours sur le R.V. ***Weatherbird II*** (**OFP** Time series, Bermudes), échantillonnage d'eau de mer, de matières en suspension par pompage *in situ*, déploiement d'un mooring.

● **2002**, 4 jours sur le R.V. ***KOK*** et 4 jours sur le R.V. ***Wecoma*** (**HOT** Time series, Hawaii), échantillonnage d'eau de mer, de matières en suspension par pompage *in situ.*

● **2000**, 66 jours sur le brise-glace allemand R.V. ***Polarstern*** (Le Cap - Antarctique - Le Cap, **ANTXVII/2**), Géologie marine.

● **1996**, 21 jours à bord du R.V. ***Pelagia*** (Vigo-Texel **;** projet **OMEX**) ; Echantillonnage d'eau de mer (mesures ^{234}Th, ^{228}Ra and ^{226}Ra) et géologie marine.

VI – AUTRES:

● **Reviews :** *Geology (1); Geochimica et Cosmochimica Acta (2); Nuclear Instruments & Methods in Physics Research (1); Deep-Sea Research (2); Geophysical Research Letters (1); Global Biogeochemical Cycles (1); Continental Shelf Research (1); Chemical Geology (1), NSF (1), ANR (1), INSU (1), SCOR (1).*

● **Responsabilités de recherche** :

- Responsable du **laboratoire souterrain de mesure des faibles radioactivités LAFARA**, Ferrières, Ariège. Instruments de la plate-forme d'analyses géochimiques de l'Observatoire Midi Pyrénées.

- Personne Compétente en Radioprotection (Formation à l'INSTN, Saclay)

- Responsable de la conception et de la construction des laboratoires « Radioactivité », CPER OMP

4) **Diffusion des connaissances :**

- Participation aux Rencontres « Sciences et Citoyens » organisées par le CNRS (Futuroscope, 2009).

- Organisation d'ateliers pour les doctorants (Ecole doctorale / Association Les Etoiles Brillent pour

Tous) : création de cycles de conférences avec les étudiants.

- Interventions/ échanges avec des écoles primaires à l'occasion de chaque mission océanographique (écoles françaises, américaines, japonaises).

- Membre du CA de l'Association « Les Etoiles Brillent pour Tous » ; conférences à l'hôpital, maisons de retraite, écoles spécialisées.

- Expositions de photos et Conférences grand public (ex : Soirée scientifique de l'Observatoire Midi Pyrénées, salle du Sénéchal 2011 ; Université du Temps Libre de Toulouse, 2009 ; Exposition à l'Institut Océanographique de Paris, 2001 etc…).

- Participations à la Science en fête.

- Participation aux Journées Portes Ouvertes de l'Université Paul Sabatier.

ARTICLES PUBLIES

DANS DES REVUES DE RANG A

ELSEVIER

Earth and Planetary Science Letters 187 (2001) 147–161

EPSL

www.elsevier.com/locate/epsl

^{226}Ra in marine barite: new constraints on supported ^{226}Ra

Pieter van Beek *, Jean-Louis Reyss

Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Laboratoire mixte CNRS-CEA, Domaine du CNRS, Avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette, France

Received 13 September 2000; accepted 21 February 2001

Abstract

Following the pioneering work of Paytan et al. [A. Paytan et al., Geochim. Cosmochim. Acta 60 (1996) 4313–4319], new investigations have been undertaken on marine barite separated from central and western equatorial Pacific sediments. These investigations are designed to achieve a better quantification of supported ^{226}Ra activities in the separated samples, enabling the use of excess ^{226}Ra ($^{226}Ra_{ex}$) in marine barite as a tool for dating Holocene sediments. Instrumental neutron activation analysis allowed first to measure significant ^{238}U activities in the separated samples, attributable to highly insoluble minerals that, like barite, are resistant to the chemical treatment used in this study (TiO_2 minerals, zircon, monazite). Within these U-rich minerals, ^{226}Ra activities are in secular equilibrium with ^{238}U. Second, the study of the ^{226}Ra signal in old barite samples that do not contain any residual $^{226}Ra_{ex}$ activities provided accurate constraints on the amount of ^{226}Ra produced by unsupported ^{230}Th: the remaining ^{226}Ra activities (corrected for the ^{238}U contribution) appeared to decrease with depth with a slope comparable to that defined by the bulk $^{230}Th_{ex}$ activities. The consistency of this deep trend allowed its extrapolation upwards to the sediment top in order to obtain an estimate of the ^{226}Ra activities produced by unsupported ^{230}Th in the Holocene barite samples. The total correction for supported ^{226}Ra in the Holocene barite samples used in this study therefore consists of the sum of ^{226}Ra activities in secular equilibrium with ^{238}U within minerals and ^{226}Ra activities produced by unsupported ^{230}Th thus estimated. The resulting correction is low for samples separated from central equatorial Pacific sediments compared with both the total ^{226}Ra activities measured in barite and results of previous studies. The magnitude of the correction is nevertheless higher for samples from western equatorial Pacific sediments, which display a lower barite purity. The corrected ^{226}Ra-in barite profiles are in agreement with the general trend observed for long half-life radionuclides with a similar mixed layer in the sediment top, thus adding confidence in the use of this tool. Below the mixed layer, the exponential decay of $^{226}Ra_{ex}$ activities in barite allowed the determination of sedimentation rates that agree with the estimates for the two investigated sites. Ultimately, one of the main uses for the ^{226}Ra-in barite dating method will be its application to Holocene sediments from the Southern Ocean where dating is often problematic. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Ra-226; barite; sedimentation rates; Holocene; Equatorial Pacific

1. Introduction

Radium and barium measurements have been widely applied to the study of ocean circulation as well as geochemical cycling, both in the water

* Corresponding author. Tel.: +33-1-69823539; Fax: +33-1-69823568; E-mail: pvanbeek@lsce.cnrs-gif.fr

0012-821X/01/$ – see front matter © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.
PII: S0012-821X(01)00288-6

^{226}Ra in barite: Absolute dating of Holocene Southern Ocean sediments and reconstruction of sea-surface reservoir ages

Pieter van Beek*
Jean-Louis Reyss
Martine Paterne
Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Domaine du Centre National de la Recherche Scientifique, 91198 Gif-sur-Yvette, France
Rainer Gersonde*
Michiel Rutgers van der Loeff
Gerhard Kuhn
Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, P.O. Box 120161, 27515 Bremerhaven, Germany

ABSTRACT

Absolute dating of marine sediments is necessary to achieve reliable correlations of paleoclimate records. The ^{226}Ra decay in barite separated from a deep-sea core of the Southern Ocean was used to determine absolute ages for the Holocene Epoch. Comparison with ^{14}C ages measured on planktic foraminifers provides the first past sea-surface reservoir ages in the Antarctic zone of the Southern Ocean. Throughout the middle to late Holocene, our results indicate a reservoir age of ca. 1100 yr, comparable to modern estimates. A significantly higher reservoir age (ca. 1900 yr) is obtained for the early Holocene, which suggests a major change in the Southern Ocean circulation at that time.

Keywords: paleoclimatology, Holocene, marine sediments, dating, radium, barite, radiocarbon, Southern Ocean.

INTRODUCTION

Knowledge of the phase relation between climatic events that take place in the two hemispheres is required to better understand the mechanisms driving global climate changes. However, interhemispheric teleconnections can only be investigated if paleoclimatic records are accurately and reliably correlated. Synchronization of ice-core records from Antarctica and Greenland was recently achieved by the measurement of methane concentrations in trapped air bubbles (Blunier et al., 1997, 1998; Steig et al., 1998). The radiocarbon method can be used for both continental and marine records. However, whereas the timing of events from ice cores and continental records may be directly compared, this step appears to be more problematic with marine records, thus complicating the understanding of the role of the ocean in regulating past climate.

The most common way to date Holocene marine sediments is through radiocarbon ages measured on planktic foraminifers. However, these ages must be corrected for the difference in the $^{14}C/^{12}C$ ratio between atmospheric CO_2 and ΣCO_2 contents of surface seawater (i.e., sea-surface reservoir age). Uncertainties on the reservoir-age correction are especially large in the Southern Ocean, where estimates of modern reservoir ages are sparse. Estimates for this region are high, to 1400 yr in high latitudes (Stuiver and Polach, 1977; Stuiver et al., 1981; Bard, 1988). Low ^{14}C concentrations in modern surface waters of the Southern Ocean are due to (1) mixing with deep waters that have been depleted in ^{14}C by isolation from the atmosphere and (2) sea-ice cover that strongly reduces CO_2 air-sea exchange. Past reservoir ages were likely different compared to those of the present ocean, as shown for subtropical and subpolar areas of the southwest Pacific Ocean (Sikes et al., 2000) and in the North Atlantic (Bard et al., 1994; Siani et al., 2001). The assumption of a constant reservoir-age correction may thus lead to severe bias in marine ^{14}C chronologies. An additional complication in establishing chronologies in Southern Ocean sediments comes from the scarcity of foraminifers that often simply precludes the standard use of carbonate radiocarbon dating.

A new radiometric method based on the measurement of ^{226}Ra activities ($t_{1/2}$ = 1602 yr) in marine barite (Paytan et al., 1996; van Beek and Reyss, 2001) was employed in a gravity core from the Atlantic sector of the Southern Ocean. This method provides absolute ages that allow us to estimate the reservoir correction in radiocarbon dating for the Holocene Epoch in the Antarctic zone of the Southern Ocean.

MATERIAL AND METHODS

Barite crystals were separated from core PS2102-2 (53°04′S, 04°59′W, 2390 m water depth) by using a protocol designed for opal-rich sediments. A heavy liquid at a density of 2.8 g/cm^3 (LST Fastfloat, which consists of low-toxicity sodium heteropolytungstates dissolved in water) was employed to separate the dense fraction of the sediment that contains barite crystals (4.5 g/cm^3) from opal (2.2 g/cm^3). Dense fractions (a few milligrams separated out of 3 to 5 g sediment) were then thoroughly washed with distilled water, centrifuged, dried, and measured for their gamma activity in high-efficiency, low-background, well-type detectors settled in the underground laboratory of Modane in the French Alps (Reyss et al., 1995). After gamma counting, the ^{238}U activities and the barite content (deduced from barium measurements) in the separated samples were determined using instrumental neutron activation analysis as described in van Beek and Reyss (2001). Errors on the Ba and ^{238}U contents are estimated as 5% and 20%, respectively. It is also important to stress that the protocol as employed in this work did not provide a quantitative separation of barite.

*E-mail addresses: van Beek—pvanbeek@lsce.cnrs-gif.fr; Gersonde—rgersonde@awi-bremerhaven.de.

© 2002 Geological Society of America. For permission to copy, contact Copyright Permissions, GSA, or editing@geosociety.org.

Pergamon

Progress in Oceanography 52 (2002) 331–348

Progress in Oceanography

www.elsevier.com/locate/pocean

Seasonal deposition and reworking at the sediment-water interface on the northwestern Iberian margin

S. Schmidt [a,*], Tj.C.E. van Weering [b], J.-L. Reyss [a], P. van Beek [a]

[a] *Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Avenue de la Terrasse, 91198 Gif sur Yvette Cedex, France*
[b] *Department of Marine Chemistry and Geology, NIOZ, P.O. Box 59, 1790 AB Den Burg, Texel, The Netherlands*

Abstract

Seabed distributions of ^{234}Th excess (Th_{xs}) were determined in the upper centimetres of 38 sediment cores from the north-western Iberian Margin, sampled from 41–44°N and from 9–12°E during five OMEX II cruises. Three main areas, a northern, and at 42°38 and 42°N, were investigated during representative seasons (winter, spring and summer). Low $^{234}Th_{xs}$ activities in summer 1998 (18–252 Bq per kg) were similar to those measured in summer 1997. In winter ^{234}Th also showed moderate excess. The highest values were observed in spring with surface $^{234}Th_{xs}$ values up to 402 Bq kg^{-1}. Maximum penetration depths of $^{234}Th_{xs}$ ranged from a few mm to 3 cm. $^{234}Th_{xs}$ activities always showed a smooth decrease with depth, without any evidence of non-local mixing. Thus particle mixing on a short time scale can be described as an eddy diffusive process, and bioturbation rates, calculated on this basis, range from 0.02 to 3.07 cm^2 per year. Data (activities, inventories, bioturbation rates) are discussed in order to relate the observed surface and down-core variations to spatial and seasonal trends. Using $^{234}Th_{xs}$ data in sediment as a substitute for sediment trap estimates, particle fluxes were calculated from $^{234}Th_{xs}$ inventories. The range of ^{234}Th-derived particle fluxes for the north-western Iberian Margin is 16–1418 mg.m^{-2}.d^{-1}. Mean values indicate a gradual decrease of mass fluxes from the shelf to the open ocean. On a 100-day scale, the northern area (43–44°N) represents a low sedimentation regime. Further south, around 42°–43°N, particle inputs are more important. On the middle slope, around 1000 to 2000 m depth, high inventories and bioturbation rates indicate enhanced, and probably organic-rich, particle fluxes to the seafloor, particularly in spring. © 2002 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: continental margin; sediment-water interface; bioturbation; sedimentation; seasonal time scale; Th-234

Contents

1. Introduction 332
1.1. Methods 333

2. Results 334

* Corresponding author. Tel.: +33-1-69824369; fax: +33-1-69823568.
E-mail address: Sabine.Schmidt@lsce.cnrs-gif.fr (S. Schmidt).

0079-6611/02/$ - see front matter © 2002 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.
PII: S0079-6611(02)00014-9

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
Marine Geology 199 (2003) 205–220
MARINE GEOLOGY
INTERNATIONAL JOURNAL OF MARINE GEOLOGY, GEOCHEMISTRY AND GEOPHYSICS
www.elsevier.com/locate/margeo

Sr/Ba in barite: a proxy of barite preservation in marine sediments?

P. van Beek *, J.-L. Reyss, P. Bonte, S. Schmidt

Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Domaine du CNRS, 91198 Gif-sur-Yvette, France

Received 30 July 2002; accepted 23 June 2003

Abstract

The observation by Bertram and Cowen [J. Mar. Res. 55 (1997) 577–593] that the strontium content of marine barite decreased from the water column to the deep-sea floor suggested that the Sr/Ba ratio in barite was sensitive to barite dissolution. Following this observation, we have investigated the potential of using the Sr/Ba ratio in barite as a proxy of barite preservation by separating barite crystals from sediment cores collected at different water depths in the equatorial Pacific and in the Southern Ocean. Our investigations do not reveal significant downcore variations in the Sr/Ba ratios during the Holocene period in the two basins and up to a few hundred thousand years in the equatorial Pacific. However, a comparison of the mean Sr/Ba ratios in individual cores suggests that the Sr/Ba ratios in barite decrease with increasing water depth, a feature that could be related to dissolution of barite crystals during settling to the deep-sea floor and/or at the sediment–water interface. If confirmed, the Sr/Ba ratios in barite could be used to infer the intensity of barite dissolution and the state of preservation of barite crystals in sediments. Such information could be employed usefully in paleoproductivity reconstructions for the purpose of distinguishing between productivity and dissolution signals affecting barite distributions in marine sediments.
© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: barite; strontium; dissolution; equatorial Pacific; Southern Ocean

1. Introduction

Over the last decades, many studies have focused on the search for reliable geochemical tracers to reconstruct past oceanic conditions and productivity changes that could bring insight into the role played by the oceans in the glacial/interglacial variations of atmospheric CO_2 concentrations as recorded in ice cores (Barnola et al., 1987; Neftel et al., 1988). From this point of view, marine barite ($BaSO_4$) appears to be a promising tracer that covers a wide range of applications. Barite crystals constitute a universal component of suspended matter that carries most of the particulate barium in the water column (Dehairs et al., 1980; Bishop, 1988). Higher barite fluxes characterize intermediate waters and deep-sea sediments underlying areas of high productivity (Schmitz, 1987; Dehairs et al., 1992;

* Corresponding author. Present address: LEGOS (CNRS/CNES/IRD/UPS), Observatoire Midi-Pyrénées 14, avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France. Tel.: +33-561332933; Fax: +33-561253205.
E-mail addresses: pvanbeek@lsce.cnrs-gif.fr (P. van Beek), reyss@lsce.cnrs-gif.fr (J.-L. Reyss).

0025-3227/03/$ – see front matter © 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/S0025-3227(03)00220-2

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
Deep-Sea Research I 51 (2004) 235–261
DEEP-SEA RESEARCH PART I
www.elsevier.com/locate/dsr

^{226}Ra-in marine barite: relationship with carbonate dissolution and sediment focusing in the equatorial pacific

P. van Beek[a,*], J.-L. Reyss[b], D. DeMaster[c], M. Paterne[b]

[a] LEGOS, Observatoire Midi Pyrénées, av. Edouard Belin, 31400 Toulouse, France
[b] Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Domaine du CNRS, 91198 Gif-sur-Yvette, France
[c] North Carolina State University, Raleigh, NC 27695, USA

Received 28 May 2002; received in revised form 7 February 2003; accepted 14 October 2003

Abstract

Sedimentation rates were determined from the ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1602$ a) decay in barite in seven cores collected from the western, central and eastern equatorial Pacific. Timing of the last carbonate dissolution increase was investigated with this new chronometer. However, an unconformity in the ^{226}Ra-in-barite profiles was observed at some sites, which could be related to this carbonate dissolution event. We discuss different mechanisms that may have generated these unconformities, including (1) bioturbation, (2) possible bias in the estimate of the correction for supported ^{226}Ra activities, (3) changes in the ^{226}Ra/Ba ratio within surface waters and (4) processes that may have affected the ^{226}Ra/Ba ratio recorded in barite, either within the water column or at the sediment–water interface. Among the processes invoked, an increase in the sediment focusing during the Holocene constitutes the mechanism that can most likely explain the observed unconformities. An increase in the sediment redistribution by bottom currents would enhance the lateral transport of old resuspended barite crystals (with a low ^{226}Ra/Ba ratio). The ^{226}Ra/Ba ratio of barite that accumulates in the sediments, therefore, may have decreased, leading to the unconventional ^{226}Ra-profile shape observed in several cores. A change in the chemistry of the bottom waters that transport the resuspended sediment may have also affected the sediment carbonate contents.
© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Marine sediments; Barite; Radium; Sedimentation rates; Holocene; Equatorial Pacific

1. Introduction

1.1. Deep-sea carbonates

The carbonate ($CaCO_3$) component of deep-sea sediments plays an important role in the global carbon cycle as a large and reactive carbon reservoir. Cyclic fluctuations of the carbonate content that parallel the Glacial/Interglacial pattern of the atmospheric CO_2 concentrations as recorded in ice cores (Neftel et al., 1988; Jouzel et al., 1993) have been reported in sediments from the Atlantic and Pacific Oceans (Farrell and Prell, 1989; Berger, 1992; Hodell et al., 2001). Such a relationship emphasizes the link between sediment carbonate content and climate (Broecker and Peng, 1987; Farrell and Prell, 1989; Broecker et al., 1993; Archer and Maier-Reimer, 1994).

*Corresponding author. Tel.: +33-561-333-003; fax: +33-561-253-205.
E-mail address: vanbeek@notos.cst.cnes.fr (P. van Beek).

0967-0637/$ - see front matter © 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.dsr.2003.10.007

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Geochimica et Cosmochimica Acta 71 (2007) 71–86
Geochimica
www.elsevier.com/locate/gca

$^{228}Ra/^{226}Ra$ and $^{226}Ra/Ba$ ratios to track barite formation and transport in the water column

P. van Beek [a,*], R. François [b,1], M. Conte [b,2], J.-L. Reyss [c], M. Souhaut [a], M. Charette [b]

[a] *LEGOS, Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (CNRS/CNES/IRD/UPS), Observatoire Midi Pyrénées, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France*
[b] *Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA 02543, USA*
[c] *Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, 91198 Gif-sur-Yvette, France*

Received 3 November 2005; accepted in revised form 12 July 2006

Abstract

We measured $^{228}Ra_{ex}/^{226}Ra_{ex}$ and $^{226}Ra_{ex}/Ba_{ex}$ ratios in suspended and sinking particles collected at the Oceanic Flux Program (OFP) time-series site in the western Sargasso Sea and compared them to seawater ratios to provide information on the origin and transport of barite ($BaSO_4$) in the water column. The $^{228}Ra_{ex}/^{226}Ra_{ex}$ ratios of the suspended particles down to 2000 m are nearly identical to those of seawater at the same water depth. These ratios are much lower than expected if suspended barite was produced in surface waters and indicate that barite is produced throughout the mesopelagic layer. The $^{228}Ra_{ex}/^{226}Ra_{ex}$ activity ratios of sinking particles collected at 1500 and 3200 m varied mostly between 0.1 and 0.2, which is intermediate between the seawater ratio at these depths (<0.03) and the seawater ratios found in the upper 250 m (0.31–0.42). This suggests that excess Ba (i.e., $Ba_{ex} = Ba_{total} - Ba_{lithogenic}$), considered to be mainly barite, present in the sinking flux is a mixture of crystals formed recently in the upper water column, formed several years earlier in the upper water column, or formed recently in deeper waters. We observe a sizeable temporal variability in the $^{228}Ra_{ex}/^{226}Ra_{ex}$ ratios of sinking particles, which indicates temporal variability in the relative proportion of barite crystals originating from surface (with a high $^{228}Ra_{ex}/^{226}Ra_{ex}$ ratio) and mesopelagic (with a low $^{228}Ra_{ex}/^{226}Ra_{ex}$ ratio) sources. However, we could not discern a clear pattern that would elucidate the factors that control this variability. The $^{226}Ra/Ba$ ratios measured in seawater are consistent with the value reported from the GEOSECS expeditions (2.3 dpm μmol^{-1}) below 500 m depth, but are significantly lower in the upper 500 m. High $^{226}Ra_{ex}/Ba_{ex}$ ratios and elevated Sr concentrations in suspended particles from the upper water column suggest preferential uptake of ^{226}Ra over Ba during formation of $SrSO_4$ skeletons by acantharians, which must contribute to barite formation in shallow waters. Deeper in the water column the $^{226}Ra_{ex}/Ba_{ex}$ ratios of suspended particles are lower than those of seawater. Since $^{228}Ra_{ex}/^{226}Ra_{ex}$ ratios demonstrate that suspended barite at these depths has been produced recently and in situ, their low $^{226}Ra_{ex}/Ba_{ex}$ ratios indicate preferential uptake of Ba over Ra in barite formed in mesopelagic water.
© 2006 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Radium isotopes (^{228}Ra, $T_{1/2} = 5.75$ years, and ^{226}Ra, $T_{1/2} = 1602$ years) and barium (Ba) have been widely used to study ocean circulation and marine biogeochemical cycling. The global oceanic distribution of these elements and isotopes was first documented during the GEOSECS program (Broecker et al., 1967, 1976; Wolgemuth and Broecker, 1970; Bacon and Edmond, 1972; Li et al., 1973; Chan et al., 1976; Ku and Lin, 1976; Chung and Craig, 1980; Ku et al., 1980). Water column profiles of ^{226}Ra and Ba show a similar depletion in surface water and increasing deep water concentrations from the Atlantic to the Pacific Ocean. This similarity between ^{226}Ra and Ba water column profiles was attributed to the nearly identical chemical properties of the two elements (Wolgemuth and

* Corresponding author. Fax: +33 5 61 25 32 05.
E-mail address: vanbeek@notos.cst.cnes.fr (P. van Beek).
[1] Present address: University of British Columbia, Earth and Ocean Sciences Department, Vancouver, BC, Canada.
[2] Present address: Bermuda Institute of Ocean Sciences, Inc., Ferry Reach, St. Georges GE01, Bermuda.

0016-7037/$ - see front matter © 2006 Elsevier Inc. All rights reserved.
doi:10.1016/j.gca.2006.07.041

nature Vol 446|26 April 2007|doi:10.1038/nature05700

LETTERS

Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean

Stéphane Blain[1], Bernard Quéguiner[1], Leanne Armand[1], Sauveur Belviso[2], Bruno Bombled[2], Laurent Bopp[2], Andrew Bowie[3,4], Christian Brunet[5], Corina Brussaard[6], François Carlotti[1], Urania Christaki[7], Antoine Corbière[5], Isabelle Durand[8], Frederike Ebersbach[3], Jean-Luc Fuda[9], Nicole Garcia[1], Loes Gerringa[6], Brian Griffiths[10], Catherine Guigue[11], Christophe Guillerm[12], Stéphanie Jacquet[13], Catherine Jeandel[14], Patrick Laan[6], Dominique Lefèvre[11], Claire Lo Monaco[5], Andrea Malits[15], Julie Mosseri[1], Ingrid Obernosterer[16], Young-Hyang Park[8], Marc Picheral[15], Philippe Pondaven[17], Thomas Remenyi[3], Valérie Sandroni[1], Géraldine Sarthou[17], Nicolas Savoye[13,18], Lionel Scouarnec[12], Marc Souhaut[14], Doris Thuiller[5], Klaas Timmermans[6], Thomas Trull[3,10], Julia Uitz[15], Pieter van Beek[14], Marcel Veldhuis[6], Dorothée Vincent[7], Eric Viollier[19], Lilita Vong[1] & Thibaut Wagener[15]

The availability of iron limits primary productivity and the associated uptake of carbon over large areas of the ocean. Iron thus plays an important role in the carbon cycle, and changes in its supply to the surface ocean may have had a significant effect on atmospheric carbon dioxide concentrations over glacial–interglacial cycles[1–5]. To date, the role of iron in carbon cycling has largely been assessed using short-term iron-addition experiments[6,7]. It is difficult, however, to reliably assess the magnitude of carbon export to the ocean interior using such methods, and the short observational periods preclude extrapolation of the results to longer timescales[8]. Here we report observations of a phytoplankton bloom induced by natural iron fertilization—an approach that offers the opportunity to overcome some of the limitations of short-term experiments. We found that a large phytoplankton bloom over the Kerguelen plateau in the Southern Ocean was sustained by the supply of iron and major nutrients to surface waters from iron-rich deep water below. The efficiency of fertilization, defined as the ratio of the carbon export to the amount of iron supplied, was at least ten times higher than previous estimates from short-term blooms induced by iron-addition experiments[7]. This result sheds new light on the effect of long-term fertilization by iron and macronutrients on carbon sequestration, suggesting that changes in iron supply from below—as invoked in some palaeoclimatic[9,10] and future climate change scenarios[11]—may have a more significant effect on atmospheric carbon dioxide concentrations than previously thought.

The Southern Ocean plays a major role in the climate system, and is recognized as the oceanic body most sensitive to climate change[12,13]. Iron fertilization of its surface waters during glacial times by enhanced dust deposition is a scenario (known as the 'iron hypothesis'[1]) proposed to explain lower atmospheric CO_2 during colder climates. Different versions of this scenario[2,3], as well as the magnitude of the CO_2 drawdown induced by iron fertilization[4,5], are still debated, but the important role of iron in carbon cycling is no longer in question. The proximate control of biological productivity by iron in the Southern Ocean has been unequivocally demonstrated by iron addition experiments[14–16]. All experiments show an enhancement of primary production associated with a shift in the structure of the phytoplankton community[7]. However, the short observational periods, as well as other intrinsic limits and artefacts of the small scale fertilization technique, have prevented a clear assessment of carbon export and preclude extrapolation to longer timescales.

Although the Southern Ocean is the largest high-nutrient low-chlorophyll (HNLC) region of the global ocean, natural phytoplankton blooms do occur in the vicinity of many Southern Ocean islands, as first reported in ref. 17 and subsequently characterized in detail by satellite images[18,19]. The largest bloom is observed around Kerguelen Island and the adjacent plateau to its southeast (Fig. 1a, b). The bloom has two main features: (1) a narrow plume that extends northeast of the island and north of the Polar Front that shows high mesoscale and temporal variability[20], and (2) a larger bloom (~45,000 km^2) southeast of the island and south of the Polar Front which is remarkably constrained to the bathymetry of the plateau. In 2004–05, this larger bloom began in early November, achieved high phytoplankton biomass (~3 μg chlorophyll *a* per litre) in December and January and then collapsed in late February (Fig. 1c).

The KEOPS (Kerguelen ocean and plateau compared study; 19 January to 13 February 2005) cruise carried out a survey inside and outside this bloom (Fig. 1b), with particular focus on two contrasting stations: A3 (50° 38′ S, 72° 05′ E) and C11 (51° 39′ S, 78° 00′ E).

[1]Laboratoire d'Océanographie et de Biogéochimie, Centre Océanologique de Marseille, CNRS, Université de la Méditerranée, campus de Luminy, case 901, 13288 Marseille Cedex 09, France. [2]IPSL/Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEN de Saclay, Bât. 701 l'Orme des Merisiers, 91191 Gif-sur-Yvette, France. [3]Antarctic Climate and Ecosystems CRC, Hobart, Tasmania 7001, Australia. [4]ACROSS, School of Chemistry, University of Tasmania, Hobart, Tasmania 7001, Australia. [5]LOCEAN-IPSL, UMR 7159, CNRS, Université P. et M. Curie, Case 100, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 5, France. [6]Royal Netherlands Institute for Sea Research (NIOZ), PO Box 59, 1790 AB Den Burg, Texel, The Netherlands. [7]FRE ELICO, Université du Littoral Côte d'Opale, Maison de la Recherche en Environnement Naturel (MREN), 32 avenue Foch, 62930 Wimereux, France. [8]USM402/LOCEAN, Département des Milieux et Peuplements Marins, Muséum National d'Histoire Naturelle, 43 rue Cuvier, F-75231 Paris Cedex 05, France. [9]Centre Océanologique de Marseille, Campus de Luminy, 13288 Marseille Cedex 09, France. [10]CSIRO Division of Marine and Atmospheric Research, GPO Box 1538, Hobart, Tasmania 7001, Australia. [11]LMGEM UMR CNRS 617, Campus de Luminy, case 901, 13288 Marseille Cedex 09, France. [12]DT INSU CNRS, Bât. IPEV BP 74, Technopole Brest Iroise, 29280 Plouzané, France. [13]Department of Analytical and Environmental Chemistry, Vrije Universiteit Brussel, Pleinlaan 2, B-1050 Brussels, Belgium. [14]LEGOS (CNRS/CNES/IRD/UPS), Observatoire Midi-Pyrénées, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France. [15]Laboratoire d'Océanographie de Villefranche, Quai de La Darse, BP 8, 06238 Villefranche-sur-Mer, France. [16]Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, UMR7621, CNRS, F66650 Banyuls-sur-Mer, France. [17]UMR 6539/LEMAR/IUEM, Technopole Brest Iroise, Place Nicolas Copernic, 29280 Plouzané, France. [18]Observatoire Aquitain des Sciences de l'Univers, UMR CNRS 5805 EPOC, Station Marine d'Arcachon, 2 rue du Pr. Jolyet, 33120 Arcachon, France. [19]Laboratoire de Géochimie des Eaux, UMP IPGP 7154, Université Denis Diderot Paris 7, 2 place Jussieu, 75251 Paris Cedex 05, France.

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Deep-Sea Research II 55 (2008) 622–637
DEEP-SEA RESEARCH PART II
www.elsevier.com/locate/dsr2

Radium isotopes to investigate the water mass pathways on the Kerguelen Plateau (Southern Ocean)

P. van Beek[a,*], M. Bourquin[a], J.-L. Reyss[b], M. Souhaut[a], M.A. Charette[c], C. Jeandel[a]

[a]*LEGOS, Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (CNRS/CNES/IRD/UPS), Observatoire Midi Pyrénées, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France*
[b]*LSCE Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (CNRS/CEA/UVSQ), Avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette, France*
[c]*Department of Marine Chemistry and Geochemistry, Woods Hole Oceanographic Institution, 266 Woods Hole Road, Woods Hole, MA 02543, USA*

Accepted 16 December 2007
Available online 11 April 2008

Abstract

Natural iron fertilization promotes the phytoplankton bloom that takes place on the Kerguelen Plateau in the Indian sector of the Southern Ocean. We measured ^{228}Ra ($T_{1/2} = 5.75$ yr) and ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1602$ yr) in waters above the Kerguelen Plateau in order to provide information on the water-mass pathways, which in turn could help elucidate the mechanisms controlling iron fertilization in that area. ^{228}Ra activities are extremely low in this region, being in most cases <0.15 dpm/100 kg ($<2.5 \times 10^{-18}$ g/kg). Station A3 (520 m depth), located on the plateau in the middle of the bloom area, also displays such low values but with higher ^{228}Ra activities (and higher ^{228}Ra/^{226}Ra ratios) in the upper 150 m. Such a pattern suggests the presence of a water mass that recently interacted with sediments and therefore has been advected onto the Kerguelen Plateau. Elevated ^{228}Ra activities were found in shallow waters in the vicinity of Heard Island, south of the Kerguelen Plateau. Contact of the water masses with the shallow lithogenic sediments likely explains these high ^{228}Ra activities. When combined with physical observations, these results suggest that the water mass advected onto the plateau originates from the south of the Kerguelen Plateau. This northward advection might represent a supply of dissolved and/or particulate Fe for the observed phytoplankton bloom.

Using the ^{228}Ra profile obtained at station A3, we could estimate the vertical eddy diffusivity (K_z) on the Kerguelen Plateau. Our K_z estimate ($1.5 \times 10^{-4} \pm 1.3 \times 10^{-4}$ m^2/s) compares well with that reported by Park et al. [2008a. Internal tides and vertical mixing over the Kerguelen Plateau. Deep-Sea Research II, doi:10.1016/j.dsr2.2007.12.027] based on CTD/LADCP data. By combining this K_z estimate with the gradient of dissolved Fe observed at A3 [Blain, S., Sarthou, G., Laan, P., 2008. Distribution of dissolved iron during the natural iron fertilization experiment KEOPS (Kerguelen Plateau, Southern Ocean). Deep-Sea Research II, doi:10.1016/j.dsr2.2007.12.028], we calculate a vertical Fe flux of 1.0–14.3 nmol/m^2 d.
© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Radium; Vertical eddy diffusivity; Ocean circulation; Southern Ocean; Iron; Kerguelen

*Corresponding author. Tel.: +33 5 61 33 30 51; fax: +33 5 61 25 32 05.
E-mail address: vanbeek@legos.obs-mip.fr (P. van Beek).

0967-0645/$ - see front matter © 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.dsr2.2007.12.025

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Marine Chemistry 109 (2008) 226–237
MARINE CHEMISTRY
www.elsevier.com/locate/marchem

Comparison of techniques for pre-concentrating radium from seawater

M. Bourquin [a,*], P. van Beek [a], J.-L. Reyss [b], M. Souhaut [a], M.A. Charette [c], C. Jeandel [a]

[a] *LEGOS, Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (CNRS/CNES/IRD/UPS), Observatoire Midi Pyrénées, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France*
[b] *LSCE, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (CNRS/CEA/UVSQ), avenue de la Terasse, 91198 Gif-sur-Yvette, France*
[c] *Department of Marine Chemistry and Geochemistry, Woods Hole Oceanographic Institution, 266 Woods Hole Road, Woods Hole, MA 02543, USA*

Received 30 March 2007; received in revised form 13 December 2007
Available online 19 January 2008

Abstract

In the framework of the KEOPS project (KErguelen: compared study of the Ocean and the Plateau in Surface water), we aimed to provide information on the water mass pathways and vertical mixing on the Kerguelen Plateau, Southern Ocean, based on ^{228}Ra profiles. Because ^{228}Ra activities are extremely low in this area (~0.1 dpm/100 kg or ~2.10^{-18} g kg^{-1}), the filtration of large volumes of seawater was required in order to be able to detect it with minimal uncertainty. This challenging study was an opportunity for us to test and compare methods aimed at removing efficiently radium isotopes from seawater. We used Mn-fiber that retains radium and that allows the measurement of all four radium isotopes (^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{223}Ra, ^{224}Ra). First, we used Niskin bottles or the ship's seawater intake to collect large volumes of seawater that were passed onto Mn-fiber in the laboratory. Second, we filled cartridges with Mn-fiber that we placed in tandem on *in situ* pumps. Finally, we fixed nylon nets filled with Mn-fiber on the frame of *in situ* pumps to allow the passive filtration of seawater during the pump deployment.

Yields of radium fixation on the cartridges filled with Mn-fiber and placed on *in situ* pumps are ca. 30% when combining the two cartridges. Because large volumes of seawater can be filtered with these pumps, this yields to effective volumes of 177–280 kg (that is, higher than that recovered from fourteen 12-l Niskin bottles). Finally, the effective volume of seawater that passed through Mn-fiber placed in nylon nets and deployed during 4 h ranged between 125 and 364 kg. Consequently, the two techniques that separate Ra isotopes *in situ* are good alternatives for pre-concentrating radium from seawater. They can save ship-time by avoiding repeated CTD casts to obtain the large volumes of seawater. This is especially true when *in situ* pumps are deployed to collect suspended particles. However, both methods only provide ^{228}Ra/^{226}Ra ratios. The determination of the ^{228}Ra specific activity is obtained by multiplying this ratio by the ^{226}Ra activity measured in a discrete sample collected at the same water depth.
© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Radium isotopes; Extraction techniques; Mn-fiber; KEOPS; Southern Ocean

1. Introduction

The study of radium isotopes (^{226}Ra, $T_{1/2}$ = 1602 a; ^{228}Ra, $T_{1/2}$ = 5.75 a; ^{223}Ra, $T_{1/2}$ = 11.4 d; ^{224}Ra, $T_{1/2}$ = 3.66 d) in seawater is of great interest in marine geochemistry. The global distribution of ^{226}Ra and ^{228}Ra has been widely documented during the GEOSECS

* Corresponding author. Tel.: +33 0 5 61 33 29 30; fax: +33 0 5 61 25 32 05.
E-mail address: michael.bourquin@legos.obs-mip.fr (M. Bourquin).

0304-4203/$ - see front matter © 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.marchem.2008.01.002

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Geochimica et Cosmochimica Acta 73 (2009) 4720–4737
Geochimica et Cosmochimica Acta
www.elsevier.com/locate/gca

$^{228}Ra/^{226}Ra$ and $^{226}Ra/Ba$ ratios in the Western Mediterranean Sea: Barite formation and transport in the water column

P. van Beek [a,*], E. Sternberg [a], J.-L. Reyss [b], M. Souhaut [a], E. Robin [b], C. Jeandel [a]

[a] *LEGOS, Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (CNRS/CNES/IRD/UPS), Observatoire Midi Pyrénées, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France*
[b] *LSCE, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (CNRS/CEA/UVSQ), 91198 Gif-sur-Yvette, France*

Received 28 May 2008; accepted in revised form 22 May 2009; available online 9 June 2009

Abstract

^{226}Ra, ^{228}Ra and Ba distributions as well as $^{228}Ra/^{226}Ra$ and $^{226}Ra/Ba$ ratios were measured in seawater, suspended and sinking particles at the DYFAMED station in the Western Mediterranean Sea at different seasons of year 2003 in order to track the build-up and fate of barite through time. The study of the $^{228}Ra_{ex}/^{226}Ra_{ex}$ ratios (Ra_{ex} = Ra activities corrected for the lithogenic Ra) of suspended particles suggests that Ba_{ex} (Ba_{ex} = Ba concentrations corrected for the lithogenic Ba, mostly barite) formation takes place not only in the upper 500 m of the water column but also deeper (i.e. throughout the mesopelagic layer). Temporal changes in the $^{228}Ra_{ex}/^{226}Ra_{ex}$ ratios of sinking particles collected at 1000 m depth likely reflect changes in the relative proportion of barite originating from the upper water column (with a high $^{228}Ra/^{226}Ra$ ratio) and formed in the mesopelagic layer (with a low $^{228}Ra/^{226}Ra$ ratio). $^{228}Ra_{ex}/^{226}Ra_{ex}$ ratios measured in sinking particles collected in the 1000 m-trap in April and May suggest that barite predominantly formed in the upper water column during that period, while barite found outside the phytoplankton bloom period (February and June) appears to form deeper in the water column. Combining ratios of both the suspended and sinking particles provides information on aggregation/disaggregation processes. High $^{226}Ra_{ex}/Ba_{ex}$ ratios were also found in suspended particles collected in the upper 500 m of the water column. Because celestite is expected to be enriched in Ra [Bernstein R. E., Byrne R. H. and Schijf J. (1998) Acantharians: a missing link in the oceanic biogeochemistry of barium. *Deep-Sea Res. II* **45**, 491–505], acantharian skeletons may contribute to these high ratios in shallow waters. The formation of both acantharian skeletons and barite enriched in ^{226}Ra may thus contribute to the decrease in the dissolved ^{226}Ra activity and $^{226}Ra/Ba$ ratios of surface waters observed between February and June 2003 at the DYFAMED station.
© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. INTRODUCTION

Barite ($BaSO_4$) accumulated in deep-sea sediments have been widely used for paleoceanographic studies. Because barite forms in the water column, seawater elemental distribution patterns can be recorded by authigenic barite. For instance, sedimentary barite has been used to reconstruct the paleocomposition of seawater, including strontium ($^{87}Sr/^{86}Sr$), oxygen ($^{18}O/^{16}O$) and sulfur ($^{34}S/^{32}S$) isotopic compositions (Cecile et al., 1983; Paytan et al., 1993, 1998; Martin et al., 1995). Attempts to reconstruct the past Nd isotopic composition of seawater ($^{143}Nd/^{144}Nd$) have also been made (Martin et al., 1995; Paytan, 1996). Radium, a chemical analogue of barium, is also incorporated in barite and the decay of ^{226}Ra ($T_{1/2}$ = 1602 y) in sedimentary barite has been used to estimate sedimentation rates and date Holocene sediment cores (Paytan et al., 1996a; van Beek and Reyss, 2001; van Beek et al., 2002, 2004). In the water column, particulate Ba was shown to be mostly associated with barite (Dehairs et al., 1980, 1990, 1991; Sternberg et al., 2008). Dymond et al. (1992) proposed that excess Ba concentrations (Ba_{ex}), corresponding to the total partic-

* Corresponding author. Fax: +33 (0) 5 61 25 32 05.
E-mail address: vanbeek@legos.obs-mip.fr (P. van Beek).

0016-7037/$ - see front matter © 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.gca.2009.05.063

Journal of Environmental Radioactivity 101 (2010) 521–529

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Radioactivity

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jenvrad

Measuring the radium quartet (^{228}Ra, ^{226}Ra, ^{224}Ra, ^{223}Ra) in seawater samples using gamma spectrometry

P. van Beek [a,*], M. Souhaut [a], J.-L. Reyss [b]

[a] LEGOS, Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (CNRS/CNES/IRD/UPS), Observatoire Midi Pyrénées, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France
[b] LSCE, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (CNRS/CEA/UVSQ), Avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 31 March 2009
Received in revised form
3 November 2009
Accepted 15 December 2009
Available online 27 January 2010

Keywords:
Radium isotopes
Gamma spectrometry
RaDeCC
Seawater

ABSTRACT

Radium isotopes are widely used in marine studies (eg. to trace water masses, to quantify mixing processes or to study submarine groundwater discharge). While ^{228}Ra and ^{226}Ra are usually measured using gamma spectrometry, short-lived Ra isotopes (^{224}Ra and ^{223}Ra) are usually measured using a Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC). Here we show that the four radium isotopes can be analyzed using gamma spectrometry. We report ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{224}Ra, ^{223}Ra activities measured using low-background gamma spectrometry in standard samples, in water samples collected in the vicinity of our laboratory (La Palme and Vaccarès lagoons, France) but also in seawater samples collected in the plume of the Amazon river, off French Guyana (AMANDES project). The ^{223}Ra and ^{224}Ra activities determined in these samples using gamma spectrometry were compared to the activities determined using RaDeCC. Activities determined using the two techniques are in good agreement. Uncertainties associated with the ^{224}Ra activities are similar for the two techniques. RaDeCC is more sensitive for the detection of low ^{223}Ra activities. Gamma spectrometry thus constitutes an alternate method for the determination of short-lived Ra isotopes.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Radium isotopes (^{226}Ra, $T_{1/2} = 1600$ y; ^{228}Ra, $T_{1/2} = 5.75$ y; ^{223}Ra, $T_{1/2} = 11.4$ d; ^{224}Ra, $T_{1/2} = 3.66$ d) have been widely used as geochemical tracers in oceanographic studies. ^{228}Ra and ^{226}Ra were used as tracers of water masses and to provide information on both horizontal and vertical mixing in the ocean (Koczy, 1958; Moore, 1972; Kaufman et al., 1973; Li et al., 1980; Sarmiento et al., 1982; Moore and Santschi, 1986; Rutgers van der Loeff et al., 1995). ^{226}Ra and ^{228}Ra are supplied to the ocean by diffusion from deep-sea and continental shelf sediments after being produced in the sediments by decay of ^{230}Th and ^{232}Th, respectively. The Ra activity of these water masses then decreases with increasing distance from the source, as a result of dilution (mixing) and radioactive decay (Moore, 2000a). With its half-life of 5.75 y, ^{228}Ra is particularly adapted to investigate mesoscale oceanographic processes. Highest activities are reported in coastal seas where waters are enriched in ^{228}Ra due to diffusive input from the sediments (Moore, 1969) but also to riverine input (Moore, 1987) or submarine groundwater discharge (e.g. Moore, 1996).

With a much shorter half-life, ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11.4$ d) and ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3.66$ d) are used to investigate coastal processes. ^{223}Ra and ^{224}Ra are produced by decay of ^{227}Th (^{227}Ac) and ^{228}Th, respectively. Both ^{223}Ra and ^{224}Ra are used to quantify the fluxes of submarine groundwater discharge – SGD – into coastal seas (Moore, 1996; Rama and Moore, 1996; Charette et al., 2001; Swarzenski, 2007; Moore, 2008a; Burnett et al., 2008), to estimate flushing rates in river-dominated shallow estuaries (Dulaiova and Burnett, 2008), to trace riverine plumes that mix into the ocean (Moore and Todd, 1993; Moore and Krest, 2004), to determine ages of continental shelf waters (Moore, 2000b; Moore and Krest, 2004; Swarzenski, 2007; Dulaiova and Burnett, 2008; Burnett et al., 2008), or to quantify horizontal mixing between the coast and offshore waters (Moore, 2000a, 2007; Dulaiova et al., 2006; Moore and de Oliveira, 2008).

The long-lived isotopes ^{228}Ra and ^{226}Ra are commonly measured using gamma spectrometry (Michel et al., 1981; Moore and Dymond, 1991; Reyss et al., 1995; Legeleux and Reyss, 1996; Schmidt and Reyss, 1996; Charette et al., 2001; Kim et al., 2003; van Beek et al., 2007). In most cases, the Ra isotopes are separated from seawater samples using acrylic fibers impregnated with MnO_2 – so called, "Mn-fibers" (Moore and Reid, 1973; Moore et al., 1985) – or following co-precipitation of $BaSO_4$ (Schmidt and Reyss, 1996). Several groups placed gamma spectrometers underground, which allowed them to achieve a low background and to measure very low Ra activities (Reyss et al., 1995; Legeleux and Reyss, 1996; Schmidt and Reyss, 1996; Schmidt et al., 1998; van Beek et al., 2007;

* Corresponding author. Tel.: +33 5 61 33 30 51; fax: +33 5 61 25 32 05.
E-mail address: vanbeek@legos.obs-mip.fr (P. van Beek).

0265-931X/$ – see front matter © 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jenvrad.2009.12.002

GEOSTANDARDS and GEOANALYTICAL RESEARCH

Single Column Sequential Extraction of Ra, Nd, Th, Pa and U from a Natural Sample

Catherine **Jeandel** (1)*, Celia **Venchiarutti** (1), Michael **Bourquin** (1), Catherine **Pradoux** (1), François **Lacan** (1), Pieter **van Beek** (1) and Jean **Riotte** (2)

(1) LEGOS (CNRS/CNES/IRD/Université de Toulouse), Observatoire Midi-Pyrénées, 14 Avenue Edouard Belin, 31400, Toulouse, France
(2) LMTG (CNRS/IRD/Université de Toulouse), Observatoire Midi-Pyrénées, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France
* Corresponding author. e-mail: catherine.jeandel@legos.obs-mip.fr

A new procedure allowing the sequential extraction of Ra, Nd, Th, Pa and U from the same initial natural sample (sea or river waters, particles, sediments, rocks) is proposed. Extraction recoveries were better than 90%. Procedural blanks ranged from 80 pg (for Nd) to below 1 fg, the detection limit of the MC-ICP-MS used (for Pa); all were negligible compared with the amounts of elements currently determined. Based on classical anionic resins attached to a peristaltic pump allowing precise flow rate control, this procedure allowed a consequent reduction of the sample size, which improved the sampling resolution and reduced the sampling cost. It also ensured a better consistency of the samples for the five tracers.

Keywords: chemical extraction chromatography, isotopes, natural samples, marine geochemistry, radium, neodymium, thorium, protactinium, uranium.

Received 18 Nov 09 – Accepted 11 May 10

Nous proposons ici un nouveau protocole permettant l'extraction séquentielle de Ra, Nd, Th, Pa et U à partir du même échantillon naturel (eau de mer ou de rivière, particules, sédiments, roches). Les rendements d'extraction étaient supérieurs à 90%. Les blancs de procédure ont variées entre 80 pg (pour le Nd) et moins de 1 fg, limite de détection du MC-ICP-MS utilisée (pour le Pa). Dans tous les cas ils étaient négligeables comparés aux quantités d'éléments analysées. Basée sur l'utilisation de résines anioniques classiques reliées à une pompe péristaltique permettant un contrôle précis des débits, cette nouvelle procédure a permetté de réduire considérablement la taille des échantillons collectés, avec pour conséquences directes une meilleure homogénéité des échantillons, une meilleure résolution d'échantillonnage et une intensification des collectes à moindre coût.

Mots-clés : extraction chimique, isotopes, échantillons naturels, géochimie marine, radium, néodyme, thorium, protactinium, uranium.

Quantifying the transfer of matter at the surface of the continents, from the continent to the ocean, within the ocean itself and from the ocean to the sediment is a key issue in Earth Sciences. Among other objectives, such quantification allows us to (a) improve the modelling of atmospheric CO_2 consumption by continental weathering and, further, oceanic carbon sequestration and (b) understand the distribution of natural elements and pollutants in water masses, and thus better assess the chemical composition of the ocean, as underlined in the GEOTRACES science plan (SCOR Working Group 2007). Such quantification relies notably upon the use of chemical elements and/or isotopes under the generic name of tracers. Some of these elements are naturally radioactive and therefore provide powerful natural chronometers of processes such as weathering rates or particle settling velocities in the ocean. The scientific objectives of the geochemists who conducted the present work encompass marine and Earth surface issues. Consequently, both groups may have to extract the same tracers from natural samples collected in various targeted areas. Those are filtered sea- or river-waters, suspended or trapped particles, sediments, rocks and soils (Goldstein and Jacobsen 1988, Jeandel 1993, Rutgers van der Loeff and Berger 1993, Riotte and Chabaux 1999, Anderson and Henderson 2003, Goldstein and Hemming 2003, Lacan and Jeandel

doi: 10.1111/j.1751-908X.2010.00087.x
© 2011 The Authors. Geostandards and Geoanalytical Research © 2011 International Association of Geoanalysts

Marine Chemistry 126 (2011) 132–138

Contents lists available at ScienceDirect

Marine Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/marchem

Determination of ^{226}Ra concentrations in seawater and suspended particles (NW Pacific) using MC-ICP-MS

M. Bourquin [a], P. van Beek [a,*], J.L. Reyss [b], J. Riotte [c], R. Freydier [c,1]

[a] Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales, LEGOS (CNRS/CNES/UPS/IRD), Observatoire Midi Pyrénées, 14 Av. Edouard Belin, 31400 Toulouse, France
[b] Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE (CNRS/CEA/UVSQ), avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette, France
[c] Géosciences Environnement Toulouse, GET (CNRS/UPS/IRD/CNES), Observatoire Midi Pyrénées, 14 Av. Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 20 August 2010
Received in revised form 2 May 2011
Accepted 3 May 2011
Available online 14 May 2011

Keywords:
^{226}Ra MC-ICP-MS
Isotope dilution
Gamma spectrometry
MnO_2 co-precipitation
Seawater
Suspended particles

ABSTRACT

We report vertical profiles of radium-226 (^{226}Ra) concentrations determined in seawater and suspended particles collected in the North-West Pacific using Multi Collector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (MC-ICP-MS). Dissolved ^{226}Ra concentrations were determined in small size water samples (between 110 and 250 ml volume) with a precision usually better than 5% (internal error, two standard error, $2\sigma_m$) using a chemical protocol slightly modified compared to previous studies that provides a chemical recovery of 90%. The ^{226}Ra activities thus obtained are in good agreement with the ^{226}Ra activities determined using low-background gamma spectrometry. In this work, we report the first ^{226}Ra activities determined in marine suspended particles using MC-ICP-MS. We thus show that this method is very useful to determine ^{226}Ra concentrations in suspended particles that have been poorly studied up to now because they display very low ^{226}Ra activities (i.e. two orders of magnitude lower than the ^{226}Ra activity in seawater). Such a sensitive method can thus be used to build high-resolution vertical profiles of dissolved and particulate ^{226}Ra activities, which would allow us to better understand the impact of biology on the oceanic Ra cycle.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Natural radioactive elements constitute powerful tools that allow us to investigate various processes taking place in the ocean at different scales of space and time. Among these tracers, the long-lived radium isotopes (^{226}Ra, $T_{1/2}$ = 1 602 a; ^{228}Ra, $T_{1/2}$ = 5.75 a) have been widely used to trace the ocean circulation or to quantify horizontal and vertical mixing in the ocean (Kaufman et al., 1973; Rutgers van der Loeff et al., 1995; Moore, 2000; Charette et al., 2007; Ku and Luo, 2008; van Beek et al., 2008). The global distribution of both ^{226}Ra and ^{228}Ra isotopes has been mainly reported from the GEOSECS and TTO international programs (Broecker et al., 1967; Broecker et al., 1976; Chan et al., 1976; Ku et al., 1980; Chung and Craig, 1980; Li et al., 1980). More recently, radium isotopes—including the short-lived Ra isotopes (^{223}Ra, $T_{1/2}$ = 11.4 d; ^{224}Ra, $T_{1/2}$ = 3.66 d)—have been used to detect submarine groundwater discharge (SGD) and to quantify fluxes of SGD into the coastal seas (Moore, 1996; Rama and Moore, 1996; Charette et al., 2001; Moore, 2006; Charette et al., 2008). The determination of Ra isotopes is also of great interest in other types of marine samples: i) ^{226}Ra and ^{228}Ra activities can be determined in both sinking and suspended particles in order to study the dynamics of particles in the water column (Moore and Dymond, 1991; Legeleux and Reyss, 1996; van Beek et al., 2007; van Beek et al., 2009); ^{226}Ra incorporated in marine barite ($BaSO_4$) accumulated in the sediment can be determined in order to date Holocene sediments (Paytan et al., 1996; van Beek and Reyss, 2001; van Beek et al., 2002; van Beek et al., 2004); iii) ^{226}Ra activities can also be determined in carbonate shells for dating purposes (Berkman and Ku, 1998; Staubwasser et al., 2004).

The ^{226}Ra specific activities are particularly low in seawater, ranging from 0.1 to ca. 40 disintegrations per minute—dpm—per 100 kg of seawater (that is, between 0.46 fg kg^{-1} and ca. 200 fg kg^{-1}). The accurate determination of such low activities is thus challenging and usually requires pre-concentration of the Ra isotopes from large volumes of seawater and/or the use of sensitive instruments. Several analytical methods can be used to determine ^{226}Ra activities. Nuclear counting techniques including gamma-ray spectrometry have been widely used to determine ^{226}Ra activities (Moore, 1984; Michel et al., 1981; Reyss et al., 1995; Legeleux and Reyss, 1996; Schmidt and Reyss, 1996; Rihs and Condomines, 2002; van Beek et al., 2010). Such method has the advantage of allowing the simultaneous quantification of ^{228}Ra activities. Other techniques such as liquid scintillation (Higuchi et al., 1984), alpha spectrometry (Eikenberg et al., 2001) and alpha scintillation through radon emanation (Ku and Lin, 1976; Waska et al., 2008) have been also used to determine ^{226}Ra activities. More recently, the determination of ^{226}Ra activities in environmental samples (including groundwater, lake, seawater or rock samples) was achieved using mass spectrometry, using either

* Corresponding author. Tel.: +33 5 61 33 30 51; fax: +33 5 61 25 32 05.
E-mail address: vanbeek@legos.obs-mip.fr (P. van Beek).
[1] Now at Hydrosciences Montpellier ; 300 Av. du Professeur Emile Jeanbrau, 34000 Montpellier, France.

0304-4203/$ – see front matter © 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.marchem.2011.05.001

Biogeosciences, 8, 3187–3201, 2011
www.biogeosciences.net/8/3187/2011/
doi:10.5194/bg-8-3187-2011
© Author(s) 2011. CC Attribution 3.0 License.

Biogeosciences

Influence of intense scavenging on Pa-Th fractionation in the wake of Kerguelen Island (Southern Ocean)

C. Venchiarutti[1,2], M. Roy-Barman[3], R. Freydier[4,*], P. van Beek[2], M. Souhaut[2], and C. Jeandel[2]

[1]Alfred Wegener Institute, Am Handelshafen 12, 27570 Bremerhaven, Germany
[2]LEGOS (CNRS/UMR 5566), Observatoire Midi-Pyrénées, 14 Avenue Edouard Belin, 31400, Toulouse, France
[3]LSCE/IPSL Laboratoire CNRS/CEA/UVSQ, Domaine du CNRS, Bât 12 – avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette Cedex, France
[4]LMTG, Observatoire Midi-Pyrénées, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France
[*]now at: Laboratoire HydroSciences Montpellier, Université Montpellier 2, Place Eugéne Bataillon, 34095 Montpellier, Cedex 5, France

Received: 14 April 2011 – Published in Biogeosciences Discuss.: 17 May 2011
Revised: 15 September 2011 – Accepted: 15 October 2011 – Published: 8 November 2011

Abstract. Dissolved and particulate excess ^{230}Th and ^{231}Pa concentrations (noted $^{230}Th_{xs}$ and $^{231}Pa_{xs}$ respectively) and $^{231}Pa_{xs}/^{230}Th_{xs}$ activity ratios were investigated on and out of the Kerguelen plateau (Southern Ocean) in the framework of the Kerguelen Ocean and Plateau compared Study project in order to better understand the influence of particle flux and particle chemistry and advection on the scavenging of ^{231}Pa.

In the wake of Kerguelen, particulate $^{231}Pa_{xs}$ is relatively abundant compared to its content in the dissolved phase. This, together with the low fractionation observed between ^{230}Th and ^{231}Pa ($F_{Th/Pa}$ ranging from 0.06 ± 0.01 to 1.6 ± 0.2) reflects the domination of the biogenic silica in the particle pool.

Along the eastern escarpment of the Kerguelen plateau, the strong $^{231}Pa_{xs}$ horizontal gradient in the deep waters highlights the intense removal of ^{231}Pa at depth, as already observed for $^{230}Th_{xs}$. This local boundary scavenging was attributed to re-suspension of opal-rich particles by nepheloid layers, resulting in fractionation factors $F_{Th/Pa} \leq 1$ along the Kerguelen plateau slope. Therefore, both the composition (biogenic opal) and the flux (intense along the margin) of particles control the scavenging of the two radionuclides in the Kerguelen wake.

The modelling of ^{231}Pa distribution with an advection-scavenging model demonstrates that lateral advection of open ocean water on the Kerguelen plateau could supply most of the ^{231}Pa, which is then efficiently scavenged on the highly productive plateau, as previously proposed for $^{230}Th_{xs}$. It stresses that lateral advection can play a significant role in the overall budget of particle reactive trace elements in a coastal-open ocean system.

Correspondence to: C. Venchiarutti
(cvenchiarutti@gmail.com)

1 Introduction

The Kerguelen plateau (South Indian Ocean) is an ideal laboratory to study the mechanisms of natural iron fertilization in the Ocean. Better defining these mechanisms was the main aim of the KErguelen Ocean and Plateau compared Study project (KEOPS, Blain et al., 2007). For this purpose, a good understanding of the particle dynamics and advection processes in this area was required.

^{231}Pa and ^{230}Th are natural radionuclides, uniformly produced in seawater by the decay of the homogeneously distributed uranium isotopes (^{235}U and ^{234}U respectively). Consequently, they are both produced at a fixed known rate in the ocean with a production activity ratio ^{231}Pa/^{230}Th of 0.093. Both radionuclides are particle reactive and therefore rapidly adsorbed onto settling particles and removed (scavenged) from the water column to the sediment. However, their affinity for particles differs, ^{230}Th adsorption coefficients being generally 10 times higher than ^{231}Pa coefficients (Anderson et al., 1983a; Moran et al., 2002; Chase et al., 2003). Consequently, ^{231}Pa has a residence time in the water column of 50–200 yr, longer than the 10–40 yr residence time of ^{230}Th (Anderson et al, 1983a; Nozaki et al., 1985;

Published by Copernicus Publications on behalf of the European Geosciences Union.

ARTICLE IN PRESS

Journal of Environmental Radioactivity xxx (2012) 1–7

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Environmental Radioactivity

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jenvrad

Evidence of the radioactive fallout in France due to the Fukushima nuclear accident

Olivier Evrard [a,*], Pieter Van Beek [b], David Gateuille [a], Véronique Pont [c], Irène Lefèvre [a], Bruno Lansard [b], Philippe Bonté [a]

[a] Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE/IPSL), Unité Mixte de Recherche 8212 (CEA/CNRS/UVSQ), Centre de Recherche du CNRS, Avenue de la Terrasse, F-91198 Gif-sur-Yvette Cedex, France
[b] LEGOS, Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (CNRS/CNES/IRD/UPS), Observatoire Midi Pyrénées, 14 avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France
[c] LA, Laboratoire d'Aérologie (CNRS/UPS), Observatoire Midi Pyrénées, 14 avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 10 October 2011
Received in revised form
18 January 2012
Accepted 25 January 2012
Available online xxx

Keywords:
Fukushima accident
Radioactive fallout
Radioiodine
Radiocesium
France

ABSTRACT

Radioactive fallout due to the Fukushima reactor explosion in Japan was detected in environmental samples collected in France. The presence of ^{131}I in aerosols (200 ± 6 μBq m^{-3}) collected at the *Pic du Midi* observatory, located at 2877 m altitude in the French Pyrénées, indicated that the Japanese radioactive cloud reached France between 22 and 29 March, i.e. less than two weeks after the initial emissions, as suggested by a ^{137}Cs/^{134}Cs ratio of 1.4. Cesium radioisotopes (^{134}Cs and ^{137}Cs) were not detected in this sample but they were present in the aerosol sample collected the next week, i.e. between 29 March and 05 April (about 10 μBq m^{-3}). We also report ^{131}I activities measured in grass (1.1–11 Bq kg^{-1}; fresh weight) and soil samples (0.4 Bq kg^{-1}) collected in the Seine River basin between 30 March and 10 April. The ^{134}Cs from the damaged Fukushima power plant was also detected in grass collected in the Seine River basin between 31 March and 10 April (0.2–1.6 Bq kg^{-1} fresh weight, with a ^{137}Cs/^{134}Cs ratio close to 1, which is consistent with Fukushima radioactive release). Despite the installation of a network of nested stations to collect suspended matter in the upstream part of the Seine River basin, ^{131}I was only detected in suspended matter (4.5–60 Bq kg^{-1}) collected at the most upstream stations between 30 March and 12 April. Neither ^{131}I nor ^{134}Cs has been detected in environmental samples since the end of April 2011, because of the rapid decay of ^{131}I and the very low activities of ^{134}Cs (about 400 times lower than after Chernobyl accident).

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Tohoku earthquake that occurred on 11 March 2011 was exceptionally powerful (moment magnitude M_w of 9.0; Simons, 2011). It triggered a violent tsunami with an exceptional wave, which height reached up to 20 m or even 40 m locally. The coincidence between this earthquake and the tsunami led to the destruction of more than 600 km of Japanese coastline, to numerous deaths and injuries (about 20,000 people were killed or are still missing), and to the immersion of the land up to 10 km inland (Imamura, 2011). Reactors of the affected nuclear power plants were automatically stopped, but the loss of cooling systems was observed at three reactors of Fukushima-Dai-ichi power plant. People were evacuated within a 20-km radius around the power plant because of the possible occurrence of an explosion and radioactive fallout (Irikura, 2011). Several explosions occurred during the next few days (i.e., 12–15 March). The Nuclear and Industrial Safety Agency of Japan (NISA) attributed a 7-level to this accident according to INES – International Nuclear and Radiological Event Scale (IAEA, 2011). A similar 7-level was also attributed to the Chernobyl accident that occurred on 26 April 1986 in Ukraine. A cloud loaded with radioactive elements was emitted from the damaged reactors, blown out eastward of Japan to the Pacific Ocean and then detected in parts of the Northern hemisphere.

The U.S. Environmental Protection Agency reported the presence of 18 fission product radionuclides (e.g., ^{137}Cs, ^{131}I) in air filter samples collected on 22 March 2011 (EPA, 2011). The radioactive cloud then moved over the USA, the Atlantic Ocean and then diffused across Europe. Airborne radionuclides are continuously monitored by a European network of measurement stations

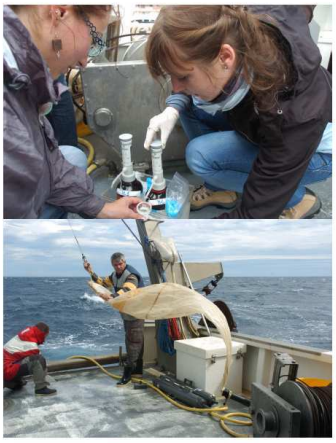
* Corresponding author. Tel.: +33 1 69 82 35 20; fax: +33 1 69 82 35 68.
E-mail address: olivier.evrard@lsce.ipsl.fr (O. Evrard).

0265-931X/$ – see front matter © 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jenvrad.2012.01.024

Quelques photos du stage d'océanographie de Banyuls-sur-Mer, que nous avons monté pour les étudiants du Master 1 Atmosphère-Océan-Continents :

Sorties en mer sur le Nereis II

Mesures et prélèvements en mer



Traitement des échantillons et des données à la station marine (physique / chimie/ biologie)

Photos: Nick Hall

Interventions en école primaire

Mutsu, Japon

Falmouth, USA

Equeurdreville, France